

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Томина Елена Викторовна

**ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ GaAs И InP ПОД  
ВОЗДЕЙСТВИЕМ d-МЕТАЛЛОВ (Ni, Co, V), ИХ ОКСИДОВ  
И КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ**

02.00.01 — Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
доктор химических наук,  
профессор Миттова И.Я.

Воронеж – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>ГЛАВА 1. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ОКСИДИРОВАНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ И ФОСФИДА ИНДИЯ КАК МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК</b> .....	18
1.1. Пассивация поверхности фосфида индия и арсенида галлия различными видами оксидирования.....	18
1.1.1. Механизм формирования и состав собственных термических оксидов на фосфиде индия и арсениде галлия..	21
1.1.2. Оксидирование арсенида галлия и фосфида индия, стимулированное различными видами излучения.....	28
1.1.3. Анодное, химическое, и плазменное оксидирование арсенида галлия и фосфида индия.....	29
1.2. Хемостимулированное оксидирование полупроводников $A^{III}B^V$ .....	33
1.2.1. Химическая природа хемостимуляторов термооксидирования полупроводников $A^{III}B^V$ и способы введения их в систему.....	33
1.2.2. Соединения d-металлов как хемостимуляторы термического оксидирования $A^{III}B^V$ .....	38
1.3. Граница раздела слой хемостимулятора/ $A^{III}B^V$ : формирование, процессы, свойства.....	39
1.4. Заключение к главе 1.....	50
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ, ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР Me (Me = Ni,Co,V) /InP (GaAs), MeO (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), КОМПОЗИЦИИ ОКСИДОВ (<math>V_2O_5+PbO</math>, <math>NiO+PbO</math>)/InP И НАНООСТРОВКОВЫХ СТРУКТУР <math>V_2O_5/InP</math>.....</b>	<b>52</b>
2.1. Обоснование выбора объектов исследования.....	52
2.2. Исходные материалы и предварительная обработка.....	59

2.3.	Обзор свойств используемых хемостимуляторов.....	62
2.3.1.	Оксиды никеля.....	62
2.3.2.	Оксиды кобальта.....	64
2.3.3.	Оксиды ванадия.....	66
2.3.4.	Оксиды свинца.....	68
2.4.	Синтез гетероструктур Me (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), композиции оксидов ( $V_2O_5 + PbO$ , NiO+PbO)/InP и nanoостровковых структур $V_2O_5/ InP$ .....	70
2.4.1.	Магнетронное распыление.....	71
2.4.2.	Вакуумно-термическое испарение.....	74
2.4.3.	Электровзрыв проводника.....	75
2.5.	Термическое оксидирование образцов и методика обработки результатов.....	80
2.6.	Лазерная и спектральная эллипсометрия как метод определения оптических свойств оксидных пленок и измерения их толщины....	85
2.7.	Методы анализа элементного и фазового состава пленок на поверхности InP и GaAs.....	90
2.7.1.	Рентгенофазовый анализ (РФА).....	90
2.7.2.	ИК спектроскопия (ИКС).....	92
2.7.3.	Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	94
2.7.4.	Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС).....	95
2.7.5.	Локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА)	96
2.8.	Методы мониторинга морфологии поверхности плёнок.....	97
2.8.1.	Растровая электронная микроскопия (РЭМ).....	97
2.8.2.	Сканирующая зондовая микроскопия.....	99
	2.8.2.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).....	99
	2.8.2.2. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).....	100
2.9.	Методика измерения электрофизических свойств плёнок.....	100

2.10. Заключение к главе 2.....	101
<b>ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ТЕРМИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ</b>	
<b>ГЕТЕРОСТРУКТУР Me (Ni, Co, V)/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup></b> .....	103
3.1. Термооксидирование магнетронно сформированных гетероструктур Me(Ni, Co)/GaAs.....	103
3.2. Термическое оксидирование гетероструктур Me (Ni, Co)/GaAs, сформированных методом вакуумно-термического испарения.....	117
3.3. Термооксидирование гетероструктур Ni/InP и Co/InP.....	126
3.4. Формирование наноразмерных пленок оксидированием гетероструктур V/A <sup>III</sup> B <sup>V</sup> .....	138
3.5. Выводы к главе 3.....	155
<b>ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОКСИДОВ-ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ, МАГНЕТРОННО НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ GaAs И InP, НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК</b> .....	
4.1. Термическое оксидирование гетероструктур на основе арсенида галлия: NiO/GaAs и Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GaAs.....	159
4.2. Формирование оксидных пленок термооксидированием гетероструктур NiO/InP и Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /InP.....	183
4.3. Термооксидирование гетероструктур V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /A <sup>III</sup> B <sup>V</sup> .....	198
4.4. Выводы к главе 4.....	214
<b>ГЛАВА 5. ОСТРОВКИ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ InP КАК АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКА</b> .....	
5.1. Кинетические характеристики процесса термооксидирования nanoостровковых структур V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /InP.....	216
5.2. Состав и свойства пленок, сформированных оксидированием InP с наноразмерными островками V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на поверхности.....	222
5.3. Выводы к главе 5.....	229

<b>ГЛАВА 6. ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИЙ ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ <math>V_2O_5+PbO</math> И <math>NiO+PbO</math> НА ПОВЕРХНОСТИ <math>InP</math> НА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА.....</b>	<b>231</b>
6.1. Кинетические закономерности процессов оксидирования гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$ и $(NiO+PbO)/InP$ .....	232
6.2. Динамика изменения состава пленок, сформированных оксидированием $(V_2O_5+PbO)/InP$ и $(NiO+PbO)/InP$ .....	248
6.3. Оптические и электрофизические характеристики пленок.....	262
6.4. Выводы к главе 6.....	271
<b>ГЛАВА 7. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ <math>Ni</math>, <math>Co</math>, <math>V</math> И ИХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССАХ СТУПЕНЧАТОГО ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНOK ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ <math>GaAs</math> И <math>InP</math>.....</b>	<b>273</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>305</b>
<b>СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....</b>	<b>307</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>308</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Структуры металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) – важнейшие объекты современной полупроводниковой электроники. Помимо реализации в технологии производства MOSFET транзисторов, МДП – структуры находят еще множество других применений: транзисторы с туннельным МОП-эмиттером, различные фотодетекторы, в том числе и на основе перспективных бинарных полупроводниковых материалов типа InP и GaAs. Структуры с несколькими последовательными диэлектрическими слоями широко используются в полевых транзисторах, изготовленных по Gate stack технологии, ячейках памяти, резонансно – туннельных системах, в том числе и на основе оксидных и галогенидных слоев.

Для современной твердотельной электроники, кроме базового кремния, перспективны полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ , которые могут стать основой для создания новых конкурентоспособных устройств и приборов ультрамалых размеров (десятки и даже единицы нанометров). Полупроводники  $A^{III}B^V$ , а именно фосфид индия (InP) и арсенид галлия (GaAs), помимо целого ряда характеристик, превосходящих Si и Ge, характеризуются энергетическими параметрами монокристаллической фазы, очень близкими к параметрам монокристаллического кремния, что дает возможность изготавливать на их основе гибридные приборы интегральной электроники, совместимые с кремнием. Оптоэлектронные приборы (светодиоды, фотодиоды, лазеры) в средней ИК области спектра 1.6 – 5.0 мкм являются перспективными для экологического мониторинга окружающей среды и медицинской диагностики. Помимо этого, на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  возможно создание гетероструктур полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП), применяемых для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$  являются объектами для реализации одного из приоритетных направлений современной науки – развития представлений неорганической химии, химии твердого тела и полупроводников на уровне наноразмеров, термодинамики и кинетики сложных

гетерогенных процессов. Установление функций хемостимуляторов в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза и вычленение совокупности факторов, определяющих характеристики наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок на GaAs и InP, позволит решить фундаментальную научную проблему: детализировать корреляцию «способ синтеза – состав – структура – свойство» в тонкопленочных гетероструктурах и создать основу целевого формирования функциональных наноразмерных пленок на полупроводниках  $A^{III}B^V$ .

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 гг. в рамках программного мероприятия 1 «Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов» (№ Г.Р. 01200602176); государственного задания Министерства образования и науки РФ 3.1673.2011 на 2012-2013 гг. (№ Г.Р. 01201263907 от 18.06.2012); государственного задания высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект №225); поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований: гранты 03-03-96500-р2003цчр\_a, 06-03-96338-р\_центр\_a, 09-03-97552-р\_центр\_a, 10-03-00949-a, 13-03-00705-a, 16-43-360595 p\_a.

#### **Степень разработанности темы исследования.**

Одна из основных задач целевого формирования функциональных гетероструктур (в том числе и МДП, и ПДП) на  $A^{III}B^V$  – получение на них качественных полупроводниковых, диэлектрических пленок нанометрового масштаба толщины и улучшение свойств границ раздела полупроводник – диэлектрик (полупроводник) и диэлектрик (полупроводник) – окружающая среда. Наряду с такими высокотехнологичными методами, как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (МО CVD), требующими сложных технических решений и повышенных мер безопасности, оксидирование полупроводников остается одним из распространённых способов создания оксидных

пленок на  $A^{III}B^V$ . Однако непосредственное термическое оксидирование полупроводников типа  $A^{III}B^V$  не привело к развитию МДП-технологии на их основе, что связано с низким качеством полученных пленок и несовершенством границы раздела оксид/полупроводник, обусловленными самим механизмом процесса. Наличие «канала связи» между псевдопараллельными стадиями окисления компонентов  $A^{III}B^V$  приводит в случае InP к обогащению пленок неокисленным индием и потере ими диэлектрических свойств, а для GaAs – к сегрегации мышьяка в элементарном состоянии на внутренней границе раздела гетероструктуры.

Термическое оксидирование, будучи простым, экономичным и воспроизводимым способом формирования функциональных пленок на полупроводниках  $A^{III}B^V$ , перспективно при условии решения следующих проблем: подавление негативной стадии сложного процесса собственного оксидирования GaAs и InP; снижение рабочих параметров оксидирования при увеличении скорости роста пленок с целью предотвращения деградации гетероструктур на основе полупроводников с летучим компонентом и получения пленок с приемлемыми целевыми характеристиками (электрическая прочность, заданное удельное сопротивление и т.д.). Задача усложняется при переходе к нанометровому диапазону толщин, поскольку во многих известных процессах регулярный рост пленок начинается на достаточно развитом этапе, когда толщина уже приближается к 100 нм.

Решение проблемы возможно за счет изменения механизма процесса термооксидирования  $A^{III}B^V$  – с собственного на хемостимулированный. Согласно принципу химического усложнения системы (Ю.Д. Третьяков), введение хемостимуляторов способно направленно подавлять отрицательные каналы связи процессов собственного оксидирования  $A^{III}B^V$  за счет протекания новых реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями.

На современном уровне развития неорганической химии каждая составляющая корреляции «способ синтеза – состав – структура – свойство»



представляет собой сложное интегрированное понятие, особенно на уровне наноразмеров. Разработка системного подхода к обоснованному выбору сочетания факторов, определяющих последовательность ступенчатого хемостимулированного синтеза пленок, их состав, структуру и свойства обеспечит управление целевыми характеристиками конечного продукта.

### **Цель работы.**

Установление механизма воздействия и функций хемостимуляторов, определяющих характеристики итогового продукта, в процессах ступенчатого синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок термическим оксидированием GaAs и InP с нанесенными наноразмерными слоями d-металлов Ni, Co, V и их оксидов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование кинетики термического оксидирования гетероструктур Me (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), композиции оксидов ( $V_2O_5+PbO$ ,  $NiO+PbO$ )/InP;
2. Установление влияния физико-химической природы, толщины и метода нанесения слоя хемостимулятора (на примере GaAs), а также состава композиции оксидов-хемостимуляторов (для ( $V_2O_5+PbO$ )/InP и ( $NiO+PbO$ )/InP) на кинетику оксидирования InP и GaAs, состав, морфологию и свойства сформированных термооксидированием пленок;
3. Исследование воздействия сформированных электровзрывным синтезом на поверхности InP наноразмерных островков  $V_2O_5$ , выполняющих роль активных центров, на кинетику термооксидирования полупроводника на начальном этапе процесса и установление динамики изменения состава, морфологии поверхности и свойств синтезируемых пленок;
4. Выявление роли взаимодействий на границе раздела при формировании гетероструктур Me (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs) в процессах их термооксидирования;
5. Установление механизма формирования многокомпонентных пленок при термооксидировании InP и GaAs с нанесенными наноразмерными

слоями d-металлов (Ni, Co, V) и их оксидов, а также наноструктурных гетероструктур  $V_2O_5/InP$ ;

6. Выявление различий в механизмах термического оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  и  $(NiO+PbO)/InP$ , обусловленных природой d – элемента в нанесенных композициях, и установление синергетических эффектов совместного воздействия хемостимуляторов.

7. Определение оптимальных сочетаний факторов хемостимулированного синтеза, приводящих к реализации определенного механизма термооксидирования GaAs и InP, целенаправленной модификации состава и свойств формируемых оксидных пленок.

#### **Научная новизна:**

– установлено, что природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника в сочетании с природой полупроводниковой подложки образуют совокупность иерархически взаимосвязанных факторов, определяющих механизм ступенчатого хемостимулированного синтеза, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок;

– доказано, что химические свойства ванадия и его пентаоксида при жестком методе магнетронного нанесения их наноразмерных слоев на поверхность InP и GaAs обуславливают воздействие хемостимулятора в процессах термооксидирования V/InP и  $V_2O_5/InP$  (GaAs) по каталитическому механизму;

– вскрыта роль наноразмерных островков  $V_2O_5$  на поверхности InP как более активных по сравнению с собственными центрами интенсивного роста оксидной пленки, определяющих механизм процесса на начальном этапе;

– впервые методом спектральной эллипсометрии доказано эффективное кинетическое и химическое блокирование неокисленного индия в пленки, формирующиеся при оксидировании гетероструктур  $V_2O_5/InP$  и  $V_2O_5+PbO/InP$ , определяемое природой наносимого хемостимулятора и жестким методом нанесения на поверхность (магнетронное распыление);

– выявлен концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм термоокислорования гетероструктур  $V_2O_5+PbO/InP$  с увеличивающимся вкладом каталитической составляющей по мере возрастания содержания  $V_2O_5$  в композиции;

– установлены синергетические эффекты совместного воздействия оксидов в композициях  $V_2O_5+PbO$  и  $NiO+PbO$  в процессах хемостимулированного окислорования фосфида индия и определена их физико-химическая природа;

– разработаны и предложены схемы процессов термоокислорования гетероструктур  $Me$  ( $Me = Ni, Co, V$ )/ $InP$  ( $GaAs$ ),  $MeO$  ( $Me = Ni, Co, V$ )/ $InP$  ( $GaAs$ ),  $(V_2O_5+PbO, NiO+PbO)/InP$  с идентификацией стадий по конечному продукту, отражающие транзитный и каталитический характер взаимодействия хемостимуляторов с компонентами полупроводников.

#### **Теоретическая и практическая значимость:**

– предложен системный подход к определению последовательности ступенчатого хемостимулированного синтеза, который учитывает физико-химическую природу хемостимуляторов, способ и метод введения их в систему, а также природу полупроводниковой подложки. Данный подход вносит вклад в развитие представлений неорганической химии, химии твердого тела, химии полупроводников, кинетики сложных гетерогенных процессов и обеспечивает выявление корреляции «способ синтеза-структура-свойство» в неравновесных тонкоплёночных системах нанометрового масштаба с твёрдыми реагентами, катализатором и продуктами;

– установленный характер химических превращений, протекающих при термоокислоровании гетероструктур  $Ni(Co, V)/InP(GaAs)$ ,  $NiO(Co_3O_4, V_2O_5)/InP(GaAs)$ ,  $(V_2O_5+PbO, NiO+PbO)/InP$ , с идентификацией стадий по конечному продукту;

– эффективное блокирование отрицательного канала связи процессов собственного термоокислорования  $InP$  и  $GaAs$  в ходе ступенчатого

хемотростимулированного синтеза предотвращает диффузию неокисленного индия в пленки (0,3-0,5 % In против 17% для собственного оксида), сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела (в 2-5 раз возрастает содержание мышьяка в виде  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $[AsO_4]^{3-}$ ) и обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих ( $k=0,02-0,06$ ) пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками (электрическая прочность до  $7 \times 10^6$  В/см);

– выбор последовательности ступенчатого хемотростимулированного синтеза функциональных пленок на GaAs и InP играет определяющую роль в управлении составом и свойствами образующихся тонкопленочных гетероструктур и достижении целевых характеристик итогового продукта;

– системный подход к одновременной реализации нескольких направлений воздействия хемотростимуляторов, выбору типа и последовательности стадий ступенчатого синтеза перспективен для разработки новых процессов создания на поверхности бинарных полупроводников InP и GaAs наноразмерных (в том числе, до 100 нм) пленок с различными свойствами, что является одной из важных задач неорганической химии как фундаментальной основы создания функциональных материалов, при этом формируемые тонкопленочные гетероструктуры могут быть использованы для создания новых функциональных устройств.

### **Методология и методы исследования.**

Выбор InP и GaAs в качестве полупроводниковых подложек, помимо их перспективности как основы создания новых конкурентоспособных устройств и приборов твердотельной электроники ультрамалых размеров, обусловлен еще и тем, что они могут выступать как модельные материалы для изучения гетерогенных процессов с сопряженными стадиями, протекающих в неравновесных условиях. Разная направленность «отрицательного канала связи» между стадиями покомпонентного окисления бинарного полупроводника для InP и GaAs необходима для выявления влияния природы подложки на реализацию транзитного (характерны расход хемотростимулятора и высокая

эффективная энергия активации (ЭЭА)) либо каталитического (характерны циклическая регенерация хемостимулятора и низкая ЭЭА) механизмов взаимодействия одинаковых хемостимуляторов с полупроводниками.

Способ введения хемостимуляторов в систему из газовой фазы, как показали предшествующие работы, создает условия для протекания преимущественно транзитного термоокисливания  $A^{III}B^V$ . Однако нанесение хемостимулятора на поверхность InP мягким методом с использованием золь-гель процессов не обеспечивает хорошего сопряжения нанесенного слоя с подложкой, что влечет за собой реализацию транзитного механизма окисливания таких гетероструктур. Поэтому гетероструктуры наноразмерный слой хемостимулятора/полупроводник  $A^{III}B^V$  в данной работе сформированы жесткими, различными по своей энергетике, методами магнетронного распыления и вакуумно-термического испарения.

Реализация каталитического механизма действия хемостимулятора в процессах окисливания полупроводников  $A^{III}B^V$  требует наличия у d-элементов, являющихся катализаторами большого числа гетерогенных окислительно-восстановительных процессов, нескольких устойчивых степеней окисления, легко переходящих друг в друга. Для дифференциации транзитного и каталитического механизмов окисливания в качестве хемостимуляторов выбраны оксиды NiO (устойчива степень окисления +2 у металла),  $Co_3O_4$  (устойчива степень окисления +2 и в меньшей мере +3) и  $V_2O_5$  (практически в равной мере устойчивы степени окисления +5 и +4), резко различающиеся по кислотно-основной природе, которая определяет возможность протекания вторичных твердофазных взаимодействий.

Окисливание гетероструктур  $Me/A^{III}B^V$  выявляет роль переходного нестехиометрического слоя  $Me_xA^{III}_yB^V_z$  на межфазной границе раздела, образующегося при напылении Ni, Co и V, в определении направления развития процесса окисливания, что позволяет установить влияние на состав и свойства формируемых пленок метода нанесения хемостимулятора (магнетронное распыление и вакуумно-термическое испарение).

Создание наноразмерных активных центров  $V_2O_5$  на поверхности InP методом электровзрыва проводника необходимо для подтверждения каталитического механизма оксидирования фосфида индия с нанесенным на поверхность пентаоксидом ванадия уже на начальном этапе.

Исследование оксидирования InP с поверхностью, модифицированной наноразмерными слоями композиции хемостимуляторов  $V_2O_5+PbO$ , один из которых является катализатором ( $V_2O_5$ ), а другой – транзитором (PbO), демонстрирует смену механизмов хемостимулированного оксидирования с транзитного на каталитический с ростом содержания  $V_2O_5$  в композиции. Использование композиций оксидов  $V_2O_5+PbO$  и  $NiO+PbO$  выявляет синергетические эффекты взаимного усиления действия катализатора  $V_2O_5$  и транзитора PbO, двух транзиторов NiO и PbO (по сравнению с индивидуальными хемостимуляторами) и позволяет установить их природу.

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа: лазерной и спектральной эллипсометрии (ЛЭ, СЭ), рентгенофазового анализа (РФА), оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК спектроскопии (ИКС), локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА), атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ).

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Физико-химическая природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, тип полупроводниковой подложки определяют характеристики итогового продукта в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок термооксидированием GaAs и InP.

2. Нанесенные на поверхность GaAs и InP наноразмерные слои хемостимуляторов – d-металлов Ni, Co, V и их оксидов – обуславливают транзит-

ный механизм термоокисидирования гетероструктур Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP, каталитический – V/InP и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP (GaAs), транзитно-каталитический – (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP.

3. Высокая энергия конденсирующихся частиц при магнетронном нанесении слоев Ni и Co (до десятка эВ) в сравнении с их вакуумно-термическим испарением (0,01-0,1 эВ), не меняя транзитный характер воздействия хемостимуляторов, обеспечивает более интенсивные химические взаимодействия на границе раздела, стабилизирует для Ni и Co степень окисления +3 в виде Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также приводит к ускоренному образованию арсенатов в результате вторичных взаимодействий оксидов.

4. Смена механизма окисидирования с собственного на хемостимулированный реализует многофункциональное воздействие хемостимуляторов в процессах синтеза термических оксидных пленок на GaAs и InP, заключающееся в блокировании отрицательного канала их собственного окисидирования, быстром формировании пленок заданной толщины, снижении рабочих параметров процесса с целью предотвращения деградации гетроструктур, целенаправленном изменении состава и свойств наноразмерных функциональных пленок.

5. Кинетическое и химическое блокирование отрицательного канала связи между стадиями собственного термоокисидирования InP («металлизация» пленок из-за включения неокисленного индия) и GaAs (сегрегация мышьяка в элементарном состоянии на внутренней границе раздела) в процессах хемостимулированного синтеза, определяемое природой хемостимулятора и жестким методом его нанесения на поверхность, обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками.

#### **Личный вклад автора.**

Определение цели – обоснование объектов и задач исследования, анализ и систематизация литературных источников, планирование эксперимента, обработка и обобщение комплекса экспериментальных и расчетных дан-

ных, интерпретация результатов, формулировка выводов выполнены лично автором. Экспериментальные исследования и публикации результатов работы выполнены в соавторстве, вклад соискателя составил 90 %.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских съездах, конференциях, совещаниях, семинарах: Международная конференция по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 2001, 2003, 2005, 2007); Национальная конференция по росту кристаллов (Москва, 2002); Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 2002); Всероссийская конференция (с международным участием) “Химия поверхности и нанотехнология” (Санкт-Петербург- Хилово, 2002, 2006, 2009); Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН” (Воронеж, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2015); Международная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Кисловодск, 2003, 2004, 2005, 2006, 2008); Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы — 2004” (Екатеринбург, 2004); Международная конференция “NNN-topical meeting of the ceramic society” (Санкт-Петербург, 2004, 2006); школа-семинар “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения” (Москва, 2006); Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld: Nano-2007 (Saint-Petersburg, 2007); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007, Волгоград, 2011, Екатеринбург 2016); Международная конференция “Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии” (Ставрополь, 2010, 2012); Международная конференция “Sviridov Readings: Conf. of Chemistry and Chemical Education” (Минск, Беларусь, 2010, 2012, 2015); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (Суздаль, 2012, 2014); Всероссийская конференция с международным участием “Байкальский материаловедческий форум” (Улан-Удэ, 2012,



2015); Всероссийская конференция с международным участием “Полифункциональные химические материалы и технологии” (Томск, 2013); Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО – 2013 (Звенигород, 2013); Международная конференция “От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии” (Ижевск, 2015).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 30 статей в реферируемых журналах из Перечня ВАК, при этом 20 статей входит в базу данных Web of Science, а 3 статьи – в базу данных Scopus, опубликованы тезисы 41 доклада на научных конференциях разных уровней.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа содержит введение, семь глав основного текста, выводы, список литературы, включающий 373 наименования литературных источников; изложена на 342 страницах, включает 52 таблицы, 125 рисунков.

## **ГЛАВА 1. РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ОКСИДИРОВАНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ И ФОСФИДА ИНДИЯ КАК МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК**

В данной главе проведен анализ и обобщены современные литературные данные по методам создания на поверхности арсенида галлия и фосфида индия слоев качественного диэлектрика, и прежде всего, собственных оксидных слоев, сформированных термическим, химическим или плазменным оксидированием, анодированием, с рассмотрением стимуляции синтеза различными видами излучения. Приведены данные по хемостимулированному оксидированию полупроводников  $A^{III}B^V$  и описаны способы введения хемостимуляторов в систему, рассмотрены подходы к описанию процессов формирования, строения и свойств границы раздела хемостимулятор/ $A^{III}B^V$ .

### **1.1. Пассивация поверхности фосфида индия и арсенида галлия различными видами оксидирования**

Основным материалом твердотельной электроники на сегодняшний день является кремний, что обусловлено возможностью создания на его поверхности однородной пленки высококачественного диэлектрика путем термического оксидирования. В данный момент для технологии кремниевой микроэлектроники наблюдается переход с субмикронного уровня в нанометровый диапазон, что позволит обеспечить резкое повышение производительности и функциональной сложности вычислительных систем, их быстродействия, увеличение плотности размещения и уменьшение размеров элементов интегральных схем (интегральные схемы по топологии 65 нм, 28 нм являются мировым трендом развития электроники). Однако кремниевая технология при переходе в нанодиапазон сталкивается с проблемой исчерпания возможностей используемого материала, поскольку компании постоянно стремятся

к более высокой производительности и более высокой плотности упаковки в своих продуктах [1].

Для монокристаллического кремния можно выделить два основных недостатка. Первый связан с относительно невысокой подвижностью носителей заряда для электронов, что значительно ограничивает быстродействие приборов. Вторым недостатком заключается в том, что кремний как материал не подходит для создания светоизлучающих приборов. На фоне этого особый интерес вызывают полупроводников типа  $A^{III}B^V$ , а именно, арсенид галлия (GaAs) и фосфид индия (InP), поскольку по целому ряду характеристик, прежде всего, подвижности электронов [2-5], они превосходят Si и Ge. Результатом появления арсенид-галлиевой микроэлектроники стало создание на основе гетероструктур GaAs/GaAlAs эффективных и мощных инжекционных лазеров и светодиодов в диапазоне длин волн 600-900 нм. Фосфид индия оказался необходимым компонентом более сложных гетероэпитаксиальных структур. В результате этих работ возникла и быстро развилась InP-технология, составляющая в настоящее время значительную базу микро- и оптоэлектроники. Лазерные диоды на основе InP/InGaPAs/InP представляют собой ключевой элемент оптоэлектроники для волоконно-оптической связи, обработки, хранения информации и т.д, поскольку они перекрывают диапазоны наибольшей прозрачности оптоволокна (длины волн 1.3 и 1.55 мкм). В современной коммерческой и технической кабельной связи (межкомпьютерные связи, дальняя телефония, местные сети и т.д.) используются в основном именно эти гетеролазеры. Среди соединений InP представляет собой ближайший аналог GaAs. Как и GaAs, InP является прямозонным полупроводником в отличие от непрямозонного кремния. Ширина запрещенной зоны InP при комнатной температуре ( $E_g=1.34$  эВ) несколько меньше, чем у GaAs ( $E_g=1,42$  эВ). Сопоставление ряда других важнейших характеристик InP и GaAs показывает, что InP уступает GaAs лишь в величине низкополевой подвижности электронов ( $4900 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  против  $8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 300К), но по многим другим электрофизическим параметрам InP превосходит GaAs [6] Энер-

гетерические параметры монокристаллической фазы InP и GaAs очень близки к параметрам монокристаллического кремния, что делает возможным изготовление гибридных приборов интегральной электроники совместимых с кремнием [7]. Кроме реализации в технологии производства сверхвысокочастотных интегральных схем [8-11] гетероструктуры на фосфиде индия и арсениде галлия находят множество других применений, например, в качестве фотодетекторов [12,13], в полевых транзисторах на основе Gate stack technology [14], ячейках памяти [15], оптоэлектронных приборах [16], в солнечных элементах [17].

Преимущества полупроводников InP и GaAs в сравнении с кремнием в значительной мере нивелируются отсутствием качественного и технологически совместимого диэлектрика, которым в кремниевой электронике является SiO<sub>2</sub>, поскольку собственные термические оксиды отличаются невысоким качеством и несовершенством формирующегося интерфейса. Работы по пассивации поверхности фосфида индия и арсенида галлия осуществляются главным образом по двум направлениям. Первое представляет собой нанесение на поверхность полупроводников диэлектрических пленок толщиной от десятков нанометров до нескольких микрометров; свойства формирующегося при этом гетероперехода полупроводник-диэлектрик во многом определяются плотностью состояний на границе раздела, структура которой зависит от способа создания интерфейса и подготовки поверхности полупроводника. Это направление включает пассивацию слоем естественного оксида, получаемого такими методами, как термическое или плазменное оксидирование, анодирование [18-20], а в последнее время и эпитаксия, и также пассивацию слоем инородного диэлектрика. Вторым направлением является модификация атомной структуры поверхности A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> чужеродными атомами, сопровождающаяся перестройкой электронной структуры поверхности полупроводника и часто используемая для подготовки поверхности к последующему нанесению диэлектрика; к этому направлению относится пассивация атомами элементов V-VII групп таблицы Менделеева [21-25]. Халькогенидная пас-

сивация (модификация атомами серы или селена) полупроводников  $A^{III}B^V$  из раствора [26-35] и из газовой фазы [36-41] позволяет осуществлять как химическую, так и электронную пассивацию поверхности, существенно снизить плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне и замедлить процессы окисления полупроводниковой поверхности в атмосфере. В [42,43] отмечалось, что пассивированная поверхность GaAs окисляется медленнее, скорость окисления сульфидированной поверхности [42] сильно зависит от ориентации поверхности (быстрее всех окислялась поверхность (100)), и что галлий окисляется быстрее, чем мышьяк. Часто халькогенидная пассивация в процессе роста оксидных пленок негативно влияет на их структуру и свойства из-за образования оксидов серы и ее аналогов в газообразном состоянии.

### **1.1.1. Механизм формирования и состав собственных термических оксидов на фосфиде индия и арсениде галлия**

Термодинамический подход к предсказанию результатов термооксидирования фосфида индия и арсенида галлия предпринят в ряде работ. Фундаментальное ограничение данного метода заключается в том, что диаграмма фазовых равновесий относится к термодинамически равновесному состоянию, отвечает на вопрос о возможности самопроизвольного протекания химических реакций в системе, но совершенно не рассматривает кинетику процесса оксидирования. Поэтому необходимо иметь в виду, что диаграмма фазовых равновесий будет адекватно описывать состав оксидной пленки в случае очень медленного роста пленки, когда ее фазовый состав определяется термодинамическими, а не кинетическими факторами.

В [44] установлено, что в равновесных условиях термодинамически наиболее стабильной в системе In-P-O должна быть пара  $InPO_4$ -InP; и в [45, 46] экспериментально подтверждено формирование  $InPO_4$  как основного продукта высокотемпературного (выше 650 °C) оксидирования фосфида индия.

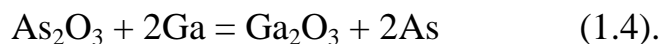
Привлечение тройной фазовой диаграммы Ga – O – As в [47,48] приме-

нительно к процессу термического оксидирования GaAs позволило установить, что термодинамически стабильными в этой системе являются пары  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GaAs}$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{As}$ . Позднее правомерность этого подхода была подтверждена в [49,50]. Таким образом, окисленный мышьяк в контакте с GaAs будет нестабилен, и химические взаимодействия будут приводить к обогащению границы раздела элементарным мышьяком, что было продемонстрировано в [51-53]. Схематическая диаграмма фаз, образующихся при окислении арсенида галлия в различных условиях, может быть представлена в следующем виде (рис. 1.1), по этой диаграмме нельзя судить об относительной толщине слоя.



**Рис. 1.1.** Схематическое изображение фаз, образующихся при термическом оксидировании GaAs

На основе классического подхода к рассмотрению процессов оксидирования полупроводников  $A^{III}B^V$  [54,55] отрицательный канал связи между стадиями собственного термооксидирования [56] у GaAs направлен от  $A^3$  к  $B^5$ , а у InP – в противоположном направлении:



Из всех соединений типа  $A^{III}B^V$  только у фосфидов, исключая AlP, эн- тальпия образования  $B_m^V O_n$  ( $P_2O_5$ ) больше, чем  $A_2^{III}O_3$  ( $In_2O_3$ ). Поэтому фос- фор отнимает кислород у индия, тогда как для арсенида галлия имеет место обратная картина. В результате термического оксидирования фосфида индия в пленках собственного оксида появляется неокисленный индий [57,58], что приводит к их омической проводимости, а для арсенида галлия реализация реакций (1.3) и (1.4) вызывает накопление мышьяка. Выделяющийся мышьяк в виде преципитатов либо возникающих антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  по мнению [59,60] является основной причиной высокой концентрации поверх- ностных электронных состояний и пиннинга уровня Ферми.

Как следует из фазовой диаграммы состояния химия границы раздела InP – собственный оксид, качественно иная. Уровень Ферми закрепляется ближе ко дну зоны проводимости (за что по мнению [61] ответственны ва- кансии фосфора), а плотность ПЭС на границе раздела для InP на порядок меньше, чем для GaAs. И если собственный оксид согласно фазовой диа- грамме представляет чистый фосфат, имеющий большую ширину запрещен- ной зоны, это обеспечивает достаточный потенциальный барьер, препятст- вующий инжекции электронов из InP в оксид.

Исследования термооксидирования арсенида галлия [62] показали на- личие элементарного мышьяка на границе раздела при различных условиях синтеза (сухой и влажный кислород, смесь  $O_2/As_2O_3$ ) в широком интервале температур (до  $620^\circ C$ ). Выше этой температуры его концентрация уменьша- ется, и на границе раздела кроме  $Ga_2O_3$  появляется арсенат галлия  $GaAsO_4$ . Достаточно долго оставался открытым вопрос о локализации элементарного мышьяка в пленке. Считалось, что он может сегрегироваться в виде сплош- ной пленки на границе раздела. В [63,64] методом просвечивающей элек- тронной микроскопии установили, что элементарный мышьяк может присут- ствовать во всем объеме пленки термического оксида в виде вкраплений пре- ципитатов размером 5-10 нм в слой  $Ga_2O_3$ .

При оксидировании арсенида галлия (110) в [65] было установлено, что летучий оксид мышьяка испаряется с поверхности, образуя со временем сплошной слой  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Галлий диффундирует через него достаточно легко, а диффузия мышьяка к поверхности оксида затруднена. Это приводит к сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела, а мышьяк, достигающий поверхности пленки, окисляется и испаряется. При низких температурах оксидирования  $\text{As}_2\text{O}_3$  практически не будет испаряться, и формирующаяся пленка будет содержать смесь оксидов галлия и мышьяка, что подтверждается в [66-68].

Эти данные подтверждаются и более современными исследованиями [49,69,70]. Термический оксид, синтезированный в кислороде при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , представляет собой в основном  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (97 %), обогащен элементарным мышьяком на обеих границах. Рост оксида осуществляется за счет диффузии кислорода внутрь пленки по границам зерен. Концентрация элементарного мышьяка возрастает с увеличением времени процесса, а его сегрегация на интерфейсе оксид/полупроводник приводит к большой плотности электронных ловушек, что неблагоприятно сказывается на электрических параметрах. В [70] подтверждено протекание реакции (1.3) при температурах  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и выше, что приводит к выделению элементарного мышьяка. В [71] при термическом оксидировании GaAs в интервале температур  $450 - 700\text{ }^\circ\text{C}$  на начальных этапах обнаружено образование  $\text{GaAsO}_4$ , что вызывает некоторые сомнения для низкой температуры  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , поскольку требует наличия в пленке определенного количества оксидов галлия и мышьяка и достаточного времени проведения процесса. В [73] проанализированы процессы оксидирования GaAs при температурах порядка  $700\text{ K}$  и комнатной температуре. Установлено, что оксидирование GaAs при комнатной температуре является одностадийным процессом с одновременным окислением галлия и мышьяка. Оксидирование при высоких температурах рассматривается как двухстадийный процесс, где на первой стадии происходит окисление и Ga и As, а на второй образуется только  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Показано, что  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является основным компонен-



том оксидной пленки, а на границе раздела оксид галлия/арсенид галлия обнаружен недоокисленный мышьяк.

В [74] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что естественный оксид на поверхности GaAs представляет собой аморфную смесь оксидов  $As_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ , а также включает элементарный мышьяк, что термодинамически подтверждено в [49]. Строение пленки естественного оксида на поверхности InP согласно [75] отличается от строения оксида на поверхности GaAs. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности InP показывает наличие в основном  $In_2O_3$  и небольших следов  $InPO_3$  и  $InPO_4$ , хотя термодинамически равновесным с поверхностью InP является  $InPO_4$  [76]. Рост содержания  $InPO_4$  фиксировался при термическом и фотостимулированном оксидировании поверхности, причем элементарный фосфор на поверхности InP не наблюдался, в отличие от GaAs, на поверхности которого почти всегда обнаруживается элементарный мышьяк.

Кинетика оксидирования InP в сухом кислороде в интервале температур 450 – 620 °C описывается параболическим законом [77,78], а при температурах выше 680 °C толщина оксидных пленок становится нерегулярной, что связано с испарением  $P_2O_5$  при деструкции плёнок и самой подложки. Плёнки, сформированные ниже 620 °C прозрачны, однородны и растворяются в разбавленной HCl со скоростью 5 нм/сек, тогда как высокотемпературные пленки в соляной кислоте практически нерастворимы.

В [78] отмечают, что оксидирование InP во влажном кислороде приводит к формированию пленок, состоящих из  $InPO_4$  и  $In_2O_3$ , а повышение давление пара с 1 атм до 500 атм характеризуется образованием однокомпонентного оксида  $InPO_4$ , внешняя граница которого обогащена индием, а внутренняя фосфором, что объясняется ускорением диффузионных процессов за счет роста концентрационного градиента молекул  $H_2O$ . В [79] подчеркивается, что оксидирование InP с ориентацией (111) P и (111) In осуществляется с несколько большей скоростью, нежели (100), что объясняется раз-

личной плотностью связей, участвующих в реакции с кислородом, хотя энергия активации для обеих ориентаций является одинаковой величиной.

Весьма интересна работа [80], где методом сканирующей туннельной микроскопии исследована пленка собственного оксида n-GaAs (100). Установлено, что оксид образован плотно смыкающимися между собой кластерами оксидов галлия, мышьяка и, возможно, свободного As. Фрактальная структура поверхности кластеров представляет собой три уровня подобных элементов зерновидной формы, пространственные размеры которых удовлетворяют соотношению 9:3:1. Рост кластеров останавливается после образования элементов второго уровня, когда затрудняется диффузия реагентов через пленку оксида и протекание реакции замещения вследствие плотного смыкания кластеров между собой. Поэтому непосредственно на n-GaAs располагается наиболее плотный слой из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Третий более рыхлый слой, состоящий из  $\text{As}_2\text{O}_3$  и (или), возможно, As, заканчивает формироваться после протекания реакции окисления. В [81] установлено, что в результате термостимулированной поверхностной автосегрегации в зависимости от условий отжига (температуры, длительности, вакуумирования) арсенид галлия диссоциирует с образованием на поверхности субмикронных нестехиометрических слоев либо выделенных фаз мышьяка, галлия, оксида галлия. Наноморфология поверхности представляет собой наночастицы мышьяка и галлия размером 10-200 нм, их агломераты, а также нано- и микрокристаллиты оксида галлия, объединенные в пластинчатые или цепочечные конфигурации.

Начальный этап образования собственного оксида методом объемно-структурного соответствия [82,83] был проанализирован в [84]. На начальной стадии хемосорбция молекул кислорода поверхностью (110) GaAs осуществляется взаимодействием молекулы  $\text{O}_2$  с двумя ближайшими друг к другу атомами As с образованием связей донорно-акцепторного типа, когда донор As отдает акцептору O свою свободную пару  $4s^2$  электронов. При малых концентрациях кислорода адсорбция не приводит к разрыву связей Ga-As. С ростом концентрации  $\text{O}_2$  начинается реконструкция поверхности, протекаю-

щая через преобразование слоя  $\text{As-O-O-As}$  в слой  $\text{As-O-Ga-O-As}$  – с разрывом связей между атомами Ga поверхности (110) и атомами As нижележащей поверхности (440). Дальнейшая хемосорбция кислорода сопровождается окислением и атомов As, и атомов Ga с разрывом связей Ga–As.

Авторы [85] методами сканирующей туннельной микроскопии и фотоэмиссионной спектроскопии обнаружили, что в процессе термического оксидирования фосфида индия и арсенида галлия осуществляется кислородно индуцированная реконструкция поверхности полупроводников, зависящая от температуры и давления кислорода и приводящая к формированию слоев оксида на поверхности  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  со стабильным интерфейсом. По мнению авторов [85] это открывает новые подходы к формированию МОП-структур на основе полупроводников этого типа.

Оксидирование сложных полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  имеет огромное значение в других технологических контекстах, таких как создание оптоэлектронных устройств, солнечных элементов просветляющих покрытий и т.д. Так, в [86] методом термического оксидирования InP получены гетеропереходы n-Ох/p-InP и установлено, что для них в широкой спектральной области от 1.4 до 2.5 eV квантовая эффективность фотопреобразования остается на максимальном уровне (по некоторым параметрам гетеропереходы n-Ох/p-InP даже превосходят ИТО/In-структуры). Авторы делают вывод, что термооксидирование InP в воздушной среде может найти широкое применение в разработках дешевых и высокоэффективных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения.

В [87] рассматривается механизм оксидирования арсенида галлия и выделяется последовательность стадий для развитого этапа процесса. Если распространить эти взгляды и на оксидирование фосфида индия, то можно выделить следующие стадии:

- 1) диффузия кислорода к внутренней границе раздела;
- 2) окисление компонентов подложки с образованием оксидов  $\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$  и преимущественно  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{A}^{\text{III}}$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ );

- 3) окислительно-восстановительные взаимодействия (реакции 1.1-1.4);
- 4) вторичное взаимодействие в системе  $A_2O_3 - B_2O_3 (B_2O_5)$ , вносящее заметный вклад при окислении в жестких условиях.

Параллельными процессами являются:

- 1) конкурирующее испарение  $B_2O_3 (B_2O_5)$  с внешней границы раздела;
- 2) диффузия компонентов подложки в пленку;
- 3) окисление этих компонентов на внешней границе и в объеме слоя;
- 4) прямое окисление галлия (индия) кислородом на внутренней границе раздела.

Вышеизложенное наглядно демонстрирует, что даже собственное окисление фосфида индия и арсенида галлия представляет собой сложный процесс с последовательно-параллельными и сопряженными стадиями.

### **1.1.2. Окисление арсенида галлия и фосфида индия, стимулированное различными видами излучения**

В целом ряде работ рассматривается влияние дополнительного воздействия различных видов излучений в процессе термического окисления арсенида галлия и фосфида индия. Установлено [49], что при УФ-озонировании арсенида галлия происходит образование поверхностного оксида, не соответствующего равновесной тройной фазовой диаграмме, в связи с чем авторы делают вывод об управлении механизмом окисления фотохимическими и кинетическими факторами.

В ряде работ [88,89] рассматривается фотоиндуцированное окисление фосфида индия в присутствии на поверхности полупроводника хемосорбированных молекул окислителей: кислорода, оксида азота (I) и оксида азота (II) при температуре 20 и 25 К. При исследовании фотоиндуцированного окисления поверхности InP с физически адсорбированными молекулами кислорода при 25 К показано [89], что реакция протекает в две стадии. Первая соответствует росту нескольких монослоев оксида. На этой стадии

реализуется присоединение фотоэлектронов к молекулам кислорода с образованием гораздо более реакционноспособных видов  $O_2$ . После того, как сформированы несколько монослоев оксида, скорость окисления резко снижается, а лимитирующей стадией является диффузия реагентов через оксид, выступающий в качестве барьера. Механизм второго этапа определяется диссоциацией молекул  $O_2$  под действием фотонов. В результате образуется продукт, по составу близкий к  $InPO_4$ .

Влияние предварительной импульсной магнитной обработки на кинетику оксидирования фосфида индия исследовано в [90,91]. Установлено, что при использовании обработки импульсными магнитными полями (ИМП) фосфида индия скорость реакции на поверхности полупроводника увеличивается. Основным фактором, ответственным за чувствительность кристаллов  $A^{III}B^V$  к ИМП, по мнению авторов, является наличие комплексов собственных точечных дефектов, способных распадаться под слабым магнитным воздействием. На первом этапе ИМП-индуцированный распад этих дефектных комплексов в глубине кристалла сопровождается появлением подвижных вакансий фосфора, диффундирующих из объема кристалла к поверхности, что эквивалентно «залечиванию» их в объеме кристалла атомами фосфора, диффундирующими с поверхности. Это приводит к обогащению приповерхностного слоя индием, изменению топологии поверхности, увеличению количества структурных дефектов, то есть происходит активация поверхности, что и увеличивает скорость роста плёнок в процессе оксидирования. На втором этапе начинается диффузия атомов индия из поверхностных областей вглубь кристалла, что приводит к уменьшению дефектности оксидных пленок и улучшает их диэлектрическую прочность.

### **1.1.3. Анодное, химическое, и плазменное оксидирование арсенида галлия и фосфида индия**

Помимо термического оксидирования  $A^{III}B^V$  широко применяются и другие виды оксидирования, такие как анодное, химическое и плазменное. В

[63, 92] послойно исследовали фазовый состав и структуру анодных оксидных слоев и выявили их взаимосвязь с условиями роста анодного оксида. Выращенная в гальваностатическом режиме (плотность тока  $\sim 5 \text{ mA/cm}^2$ ) на поверхности GaAs анодная оксидная пленка толщиной порядка 100 нм имеет следующее распределение состава по толщине:

Слой	Химический состав
1	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ (крист.), $\text{As}_2\text{O}_3$ (аморф.), $\text{GaAsO}_4$ (крист.)
2	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ (аморф.), $\text{As}_2\text{O}_3$ (крист.)
3	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ (аморф.), $\text{As}_2\text{O}_5$ (крист., следы)
4	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ (аморф.), $\text{As}_2\text{O}_5$ (крист., следы)
5	$\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ (крист.), $\text{As}_2\text{O}_3$ (аморф.), As (крист.)

К поверхности GaAs прилегает слой 5. Видно, что у границы раздела образуются  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и As, что находится в соответствии с диаграммой фазовых равновесий. По мере удаления от внутренней границы раздела появляется мышьяк в высшей степени окисления в виде  $\text{As}_2\text{O}_5$  и  $\text{GaAsO}_4$ . В сформированных пленках происходят превращения аморфных форм As и  $\text{As}_2\text{O}_3$  в кристаллические, менее устойчивых кристаллических форм  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  – в более устойчивые. Согласно [93] увеличение плотности тока приводит к окислению мышьяка до  $\text{As}_2\text{O}_5$  и к появлению элементарного As на границе раздела как в аморфной, так и в кристаллической формах.

В [94] выявили двухслойность анодного оксида на фосфиде индия в интервале pH 2-12. Внешний слой обогащен индием (P:In=0.4) и представляет, по мнению авторов, гидратированную смесь  $\text{InPO}_4$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  или  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Внутренний слой обогащен фосфором, а его усредненный состав –  $\text{In}(\text{PO}_{3.2})_{3.9}$ . Такое распределение характерно для всех анодных оксидов в интервале толщины от 10 до 50 нм, на него не влияет ни pH электролита, ни плотность тока. Эти данные работы [94] подтверждаются и в [95]. Авторы связывают это со специфическим механизмом роста анодного оксида на InP, который не может реализоваться на GaAs, поскольку анодный оксид GaAs не

является стеклообразным соединением, а смесью поликристаллических оксидов. Внутренняя область анодного оксида, примыкающая к границе раздела представляет собой однофазные нестехиометрические фосфаты  $\text{In}(\text{PO}_x)_y$  с  $x$  и  $y$  близкими к 3. Так как валентный угол  $\text{P—O—P}$  в тетраэдре  $\text{PO}_4$ , как и угол  $\text{O—Si—O}$  в структуре  $\text{SiO}_2$ , меняется в широких пределах, то возможно хорошее согласование решеток фосфата и фосфида индия, как на интерфейсе  $\text{Si/SiO}_2$ .

Авторами работ [96 - 98] были исследованы электрофизические характеристики гетероструктур металл– $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $n$ - $\text{GaAs}$ , где оксид галлия получали как анодным оксидированием с последующим отжигом при  $900^\circ\text{C}$  в аргоне и воздействием кислородной плазмы, так и термическим испарением порошка  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в вакууме. Установлено, что обработка оксида галлия в кислородной плазме приводит к снижению вакансий кислорода и увеличению сопротивления  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . При формировании же пленок оксида галлия термическим испарением удается открепить уровень Ферми на поверхности  $\text{GaAs}$  и на вольт-фарадных характеристиках наблюдаются участки, соответствующие режимам инверсии, обеднения и обогащения.

В [99] при анодном локальном оксидировании арсенида галлия установлено, что оксидные наноразмерные структуры на поверхности полупроводника имеют диэлектрическую природу, а их геометрические размеры увеличиваются с ростом напряженности электрического поля, длительности импульсов напряжения, относительной влажности внутри технологической камеры. Авторы [100] исследовали формирование приповерхностного слоя на арсениде галлия при электрохимическом окислении. Было установлено, что окисление компонентов полупроводника протекает с разной скоростью (галлий активнее мышьяка), что приводит к образованию вакансий галлия. При селективном растворении  $\text{GaAs}$  толщина приповерхностного слоя, обедненного галлием, может составлять от 5 до 500 нм. При равномерном растворении (окислении)  $\text{GaAs}$ , так как мышьяк уходит с поверхности медленнее, чем галлий, также образуется приповерхностный слой, но с толщиной порядка

нескольких монослоев. Хотя в ряде работ [101,102] утверждается, что сформированная электрохимическим оксидированием оксидная пленка на GaAs более стехиометрична (содержит одинаковое количество  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$  или  $\text{As}_2\text{O}_5$ ), чем термический оксид, и для нее более характерно наличие  $\text{As}_2\text{O}_5$  нежели  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

В [103-105] установлено, что состав оксида на GaAs, сформированного плазмохимическим оксидированием, практически не отличается от состава анодных оксидов, хотя содержание элементарного мышьяка в плазменных оксидах оказывается выше, чем в электрохимических. Авторы связывают это с различной энергией активации окисления галлия и мышьяка в плазме, и как следствие, с преимущественным окислением галлия. Согласно [106] при плазменном оксидировании фосфида индия формируется оксид, представляющий собой в основном полимерную полифосфатную фазу. В [107] те же авторы модифицированным методом РФЭС установили, что нанопленки плазменного оксида на InP на 65% представляют собой наиболее стабильные и диэлектрически прочные  $\text{InPO}_4$  и  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ , тогда как доля  $\text{In}_2\text{O}_3$  не превышает 4%. Это связывается с созданием благоприятных условий для диффузии фосфора из объема полупроводника при использовании технологии плазменного оксидирования.

Интересные, хотя и несколько сомнительные данные получены в [108] по химическому оксидированию GaAs (100) в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . По результатам рамановского рассеяния авторы утверждают, что оксид представляет собой преимущественно  $\text{As}_2\text{O}_3$  в кристаллической форме арсенилита.

Таким образом, оксидирование полупроводников, и, прежде всего, термическое, наряду с такими высокотехнологичными методами как методы молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (MO CVD) [109-114], остается одним из распространённых, достаточно простым, экономичным и воспроизводимым способом синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок, в том



числе и нанометрового диапазона толщины, на поверхности  $A^{III}B^V$ .

## **1.2. Хемостимулированное оксидирование полупроводников $A^{III}B^V$**

Решение проблемы создания качественных полупроводниковых и диэлектрических пленок нанометрового масштаба толщины на  $A^{III}B^V$  возможно за счет изменения механизма термооксидирования этих полупроводников с собственного на хемостимулированный за счет воздействия на процесс обособленно выбранных хемостимуляторов. Участие хемостимуляторов в процессе оксидирования обеспечивает протекание новых интерфейсных реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями. При этом осуществляется кинетическое блокирование отрицательных каналов связи между стадиями окисления компонентов  $A^{III}$  и  $B^V$  за счет создания новых, положительных каналов с участием хемостимуляторов, снижаются температура и время процесса синтеза с одновременным модифицированием состава и свойств функциональных пленок нанометровой толщины. Новые, положительные каналы связи между стадиями в процессе оксидирования полупроводника создаются либо по транзитному [115] механизму, заключающемуся в ускоренной передаче кислорода хемостимуляторами или соответствующими интермедиатами компонентам подложки без заметного повторного оксидирования действующего элемента хемостимулятора, либо по каталитическому механизму [116], предусматривающему быструю регенерацию высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора.

### **1.2.1. Химическая природа хемостимуляторов термооксидирования полупроводников $A^{III}B^V$ и способы введения их в систему**

Состав, а, следовательно, и свойства формируемых хемостимулированным оксидированием полупроводников  $A^{III}B^V$  наноразмерных функциональных пленок, определяются прежде всего такими составляющими понятия

«синтез», как физико-химическая природа хемостимулятора и способ его введения в систему – через газовую фазу или непосредственно на поверхность полупроводника [116]. Для нанесения хемостимуляторов на  $A^{III}B^V$  применяют две группы методов – жёсткие – магнетронное распыление, электро-взрыв, МЛЭ и т.д. [117, 118], воздействующие на поверхность еще до начала процесса оксидирования, и мягкие – золь-гель процессы, низкотемпературные MOCVD и т.д. [119], практически не изменяющие поверхность при модифицировании.

В качестве хемостимуляторов могут использоваться оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды p- и d-элементов, композиции индивидуальных хемостимуляторов и сложные соединения. Вполне закономерно, что именно физико-химическая природа хемостимулятора определяет способ его введения в систему, поскольку только для отдельных соединений, способных выступать в качестве хемостимуляторов и передавать кислород компонентам полупроводника, могут быть применены все рассматриваемые способы и методы введения в систему в соответствии с целевой задачей.

Значительным возрастанием скорости процесса по сравнению с собственным и модификацией состава и свойств пленок характеризовалось термо-оксидирование арсенида галлия и фосфида индия при введении в систему через газовую фазу хлоридов и оксохлоридов [120-127], а также солей со сложными анионами [128-131]. В качестве хемостимулирующих агентов в этих случаях выступали преимущественно продукты их термолиза (оксохлориды и оксиды разного состава), выделяющиеся в активном состоянии. Представляется логичным вводить такие соединения через газовую фазу, поскольку проблематично их нанесение на поверхность полупроводников в виде слоя контролируемой толщины, а продукты распада (хлороводород, оксиды азота, серы и т.д.) вызывают подтравливание и эрозию полупроводниковой подложки. Однако образуясь в газовой фазе, когда в потоке кислорода только малое их количество достигает поверхности полупроводника, они могут положительно влиять на свойства синтезируемых пленок.

Сульфиды, выступающие в качестве хемостимуляторов, помимо ускорения синтеза пленок при сниженных рабочих параметрах процесса по сравнению с собственным оксидированием обеспечивают достижение целевых электрофизических характеристик [132-136]. Однако их хемостимулирующий эффект реализуется только при нанесении на поверхность полупроводника мягким методом за счет протекания транзита серы, тогда как при попытке использования жестких методов формирования слоя хемостимулятора сульфиды разлагаются.

Оксиды металлов являются соединениями, которые можно вводить в систему различными способами. Оксиды р-элементов выступают эффективными хемостимуляторами термооксидирования  $A^{III}B^V$  как при введении их через газовую фазу [137-140], так и при нанесении на поверхность полупроводниковой подложки [141-146]. В [142] была доказана реализация транзитной передачи кислорода оксидом свинца компонентам полупроводника GaAs при термическом отжиге гетероструктур PbO/GaAs в аргоне, когда формирование оксидной пленки на GaAs осуществляется в условиях отсутствия кислорода, кроме входящего в состав хемостимулятора. Для всех оксидов р-элементов независимо от способа введения в систему (из газовой фазы либо нанесение на поверхность) характерен транзитный механизм хемостимулирующего воздействия в процессах термооксидирования арсенида галлия и фосфида индия, что и следовало ожидать из общехимических соображений (табл.1.1). Но даже для одного и того же оксида-транзитора способ введения в систему существенно влияет на особенности его хемостимулирующего воздействия [145-147]. Так, при оксидировании фосфида индия с напыленным на поверхность слоем оксида свинца в сравнении с введением PbO через газовую фазу (табл. 1.1) температурный интервал синтеза оксидно-фосфатных пленок снижается, степень окисленности компонентов подложки возрастает, усиливается процесс солеобразования в ходе вторичных взаимодействий оксидов, улучшаются электрофизические характеристики формируемых пленок.

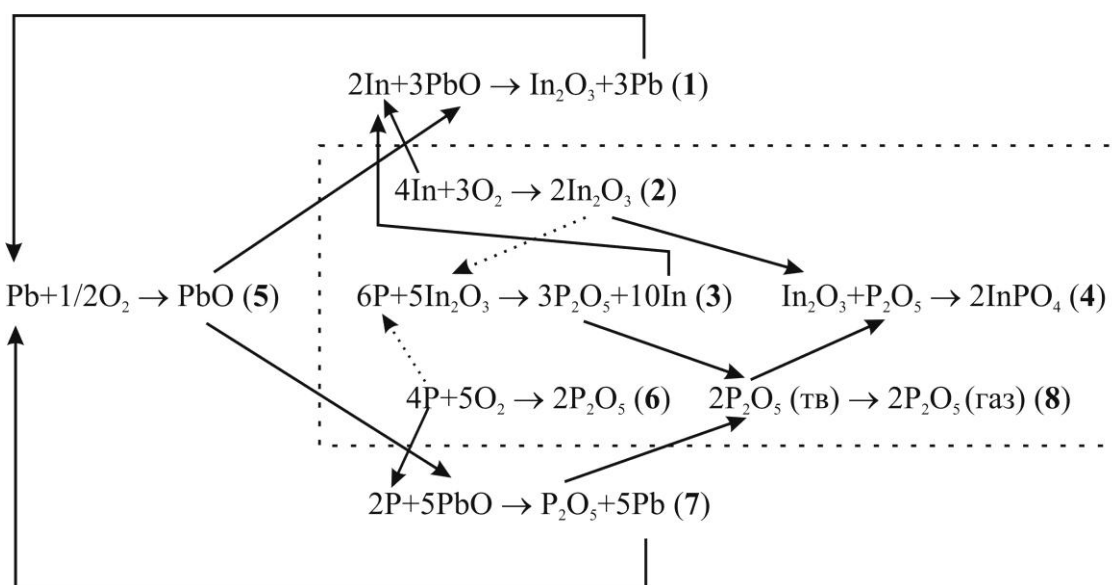
**Характеристики процессов термооксидирования GaAs и InP под воздействием оксидов-хемостимуляторов, введенных из газовой фазы и нанесенных на поверхность полупроводника (гетероструктуры)**

Полупроводник	Хемостимулятор	ЭЭА, кДж/моль	Ускорение, раз	Диэлектрическая прочность, В/см
<b>Газовая фаза</b>				
GaAs	GeO <sub>2</sub>	110	3	$(5-7) \cdot 10^5$
	SnO	130	3	$(5-8) \cdot 10^5$
	PbO	158	3	$(30-70) \cdot 10^5$ (газо-чувствительные свойства)
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	199	26	$(8-20) \cdot 10^5$ (газо-чувствительные свойства)
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	2	$14 \cdot 10^5$ (газо-чувствительные свойства)
InP	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	133	13-15	$(2-5) \cdot 10^5$
	PbO	175	2	$(3-8) \cdot 10^5$
<b>Гетероструктуры</b>				
GaAs	PbO	180	17	$(1-6) \cdot 10^5$
	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	226	17	
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159	7	
InP	Sb <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	212		$(4-12) \cdot 10^5$
	PbO	175		$(2-5) \cdot 10^6$

При использовании вместо индивидуальных хемостимуляторов композиции оксидов р-элементов были выявлены синергетические эффекты совместного воздействия хемостимуляторов, заключающиеся во взаимном усилении либо ослаблении хемостимулирующей активности оксидов композиции, определены оптимальные составы композиции и режимы оксидирования, позволяющие максимально обеспечить высокие скорости формирования пленок и снизить рабочие параметры термооксидирования [148-151]. Применение композиций оксидов, один из которых является хемостимулятором, а второй – инертным компонентом (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) позволяет прецизионно управлять содержанием оксида-хемостимулятора в растущих на поверхности GaAs и

InP пленках (до 5% с шагом 0,3%), а, следовательно, и их свойствами [152-155].

При транзитном взаимодействии хемостимулятора с полупроводником осуществляется восстановление оксида до р-элемента, что в определенной мере затрудняет возобновление актов транзита (рис. 1.2). При этом происходит частичное окисление металла, в данном случае свинца, кислородом до оксида, но на развитых стадиях процесса эффект хемостимулирующего воздействия оксида-транзистора несколько снижается. И если при введении оксида свинца через газовую фазу априори нельзя ожидать реализации каталитического механизма действия хемостимулятора, то его отсутствие при нанесении слоя хемостимулятора на поверхность полупроводника обусловлено исключительно физико-химической природой оксида свинца, и прежде всего, отсутствием нескольких стабильных степеней окисления свинца.



**Рис.1.2.** Механизм процесса термического оксидирования фосфида индия при введении PbO в газовую фазу

Поскольку в роли катализаторов оксидирования чаще всего выступают d-металлы и их соединения, рассмотрим хемостимулированное оксидирование фосфида индия и арсенида галлия с использованием в качестве хемостимуляторов оксидов d-металлов.

### 1.2.2. Соединения d-металлов как хемостимуляторы термического оксидирования A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

В [156] было установлено, что хемостимулирующее воздействие оксида хрома (VI), обладающего несколькими устойчивыми степенями окисления, при введении его через газовую фазу в процессе оксидирования арсенида галлия реализуется по транзитному механизму. Хемостимулирующая активность CrO<sub>3</sub> обусловлена последовательными превращениями CrO<sub>3</sub>→Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>→Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>→(CrO<sub>2</sub>)→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, протекающими в динамическом температурно-временном режиме. Оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласно термодинамическим расчетам не обладает возможностью передачи кислорода компонентам полупроводника. Добавление к оксиду хрома оксида свинца влияет на последовательность превращений CrO<sub>3</sub> в процессе хемостимулированного термооксидирования GaAs. Оксид свинца вступает во взаимодействие с кислотным по природе CrO<sub>3</sub>, связывая его в PbCrO<sub>4</sub>, что замедляет последовательность собственных превращений в оксиде хрома и способствует более эффективному оксидированию арсенида галлия [157, 158].

В [159, 160] установлено, что введение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, для которого характерно наличие нескольких устойчивых степеней окисления, в газовую фазу обеспечивает ускоренное термооксидирование арсенида галлия и фосфида индия по транзитному механизму. Относительный прирост толщины пленок на GaAs составляет в среднем 60% по сравнению с процессом собственного оксидирования [159], тогда как значение ЭЭА равно 193 кДж/моль (110 кДж/моль для собственного оксидирования GaAs). Для термооксидирования фосфида индия относительный прирост толщины пленок находится в интервале 80-90 %, а ЭЭА равна 164 кДж/моль [160], для эталона же ЭЭА составляет 273 кДж/моль. Нанесение достаточно толстых (в районе 300 нм) слоев V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхность арсенида галлия и фосфида индия приводит к резкому снижению ЭЭА до 30 кДж/моль для GaAs и 38 для InP, что позволило предположить каталитический характер хемостимулирующего действия пентаоксида ванадия в данных процессах [116, 161].

Введение в газовую фазу метаванадата аммония при термоокисидировании GaAs, когда ванадий находится в анионе сложного хемостимулятора, разлагающегося с образованием активного в момент выделения пентаоксида ванадия, также обеспечивает реализацию исследуемого процесса по транзитному механизму [162]. Таким образом,  $V_2O_5$ , вводимый через газовую фазу при окисидировании арсенида галлия и выступающий как в роли катионо- ( $V_2O_5$ ), так и анионообразователя ( $NH_4VO_3$ ), реализует транзитный механизм окисидирования полупроводника.

Это экспериментально подтверждает предположение о влиянии способа введения хемостимулятора в систему на механизм хемостимулированного окисидирования полупроводников  $A^{III}B^V$ .

Однако оказывается, что и метод нанесения одного и того же хемостимулятора определяет механизм его воздействия в процессах термоокисидирования полупроводников. Так, при нанесении того же пентаоксида ванадия мягким методом (диспергированием геля из аэрозоля) на поверхность фосфида индия термоокисидирование сформированных гетероструктур осуществляется по транзитному механизму [163, 164].

### **1.3. Граница раздела слой хемостимулятора/ $A^{III}B^V$ : формирование, процессы, свойства**

При формировании наноразмерных слоев хемостимуляторов на поверхности полупроводника жесткими методами магнетронного распыления и вакуумно-термического испарения осуществляется структурная и химическая перестройка поверхностного слоя полупроводника, и на сформированном интерфейсе образуется композиционно неоднородная переходная область, отличающаяся от контактирующих фаз химическим составом, структурой и морфологией.

Общий подход к формированию интерфейса  $Me/A^{III}B^V$  изложен в работах [165-167]. В [165, 166] рассматривается возможность построения матема-

тической модели формирования межфазной границы раздела металл/полупроводник с учетом разнообразных процессов, сопровождающих ее образование. В [166] предлагается математическая модель атомного перемешивания на границе раздела, которая принимает во внимание дискретный локализованный во времени и пространстве характер выделения тепла при осаждении атомов. При этом аналитическое выражение для описания модели атомного перемешивания не приводится, а часть предположений, например, об одинаковых потоках диффузии металла в полупроводник и компонентов полупроводника в слой металлизации и пропорциональности протяженности переходной области общему количеству осаждаемого металла находится в противоречии с экспериментальными данными [165].

Предложенная в [166] модель была дополнена и углублена в [167], где атомное перемешивание на границе раздела металл/полупроводник рассматривается в стационарном и нестационарном режимах осаждения с учетом кинетики локальной взаимодиффузии атомов, кинетики зародышеобразования и роста двумерных кластеров металла на поверхности полупроводника.

Несмотря на значительные успехи в моделировании процесса формирования межфазной границы раздела авторами этих работ не учитывается возможность химического взаимодействия между компонентами гетероструктуры с образованием на интерфейсе фазы продукта. В [167] модель атомного перемешивания рассматривается безотносительно природы полупроводниковой подложки, тогда как для бинарных и тройных полупроводников необходим учет диффузионных потоков каждого из компонентов. Таким образом, аналитические выражения, приведенные в [167], применимы для гетероструктур с простым полупроводником при допущении отсутствия химического взаимодействия между металлом и полупроводниковой подложкой.

В [168,169] на основе подходов нелинейной динамики [170,171] рассматриваются физико-химические системы, эволюция которых сопровождается формированием разнообразных химически сложных продуктов, в частности, исследуется межфазная граница как самоорганизующаяся система. С



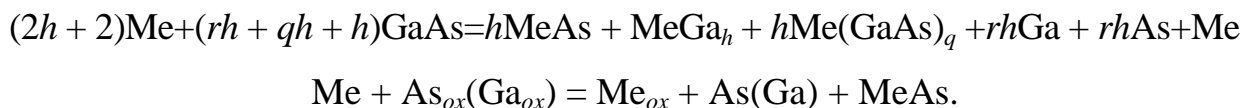
точки зрения авторов межфазная граница представляет собой открытую неравновесную систему, включающую несколько подсистем, взаимодействие между которыми имеет нелинейный характер и характеризуется наличием обратных связей. В качестве примера авторы рассматривают границу полупроводника и электролита. Эффект самоорганизации при формировании такой границы раздела реализуется за счет взаимодействия электронной подсистемы полупроводника с ионной подсистемой электролита, имеющего нелинейный характер. В результате может наблюдаться снятие пиннинга уровня Ферми на поверхностях GaAs и GaP, что может использоваться на практике при разработке и создании МДП-структур.

Более подробно процессы формирования межфазных границ в гетероструктурах, образованных полупроводниками  $A^{III}B^V$  с различными металлами, рассматриваются в [172, 173] с привлечением двух подходов: термодинамического и на основе сравнительного анализа относительных электроотрицательностей компонентов (ОЭО-подход), хотя последний применялся и в более ранних работах [174, 175].

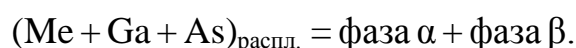
Термодинамическая оценка возможности химической реакции между металлом и полупроводником с образованием продуктов осуществляется на основе анализа изменений термодинамических параметров твердофазных реакций – энтальпии, энтропии процесса и энергии Гиббса.

Для арсенида галлия взаимодействия с металлами на границе раздела в общем случае описываются уравнениями:

1. Окислительно-восстановительные процессы:



2. Процессы эвтектического типа

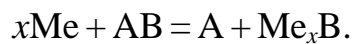


Реакция возможна, если  $\Delta G < 0$ . В твердофазных реакциях полагают, что  $\Delta S$  является достаточно малой величиной [176], так что для оценки изме-

нения свободной энергии Гиббса достаточно определить изменение энтальпии.

Значительные ограничения применения такой термодинамической оценки условий формирования границы раздела металл/полупроводник связаны с разнообразием конкурирующих процессов на интерфейсе и отсутствием надежных значений термодинамических параметров для расчета твердофазных реакций.

В [172] для оценки химической реактивности межфазной границы раздела рассмотрен подход, основанный на предположении преимущественного взаимодействия атомов металла с анионным компонентом полупроводника



В качестве количественной оценки меры «реактивности» границы раздела выступает теплота ее образования, которая определяется как разность между теплотами образования полупроводника  $H(\text{AB})$  и стабильного соединения металла с анионом  $H(\text{Me}_x\text{B})$ , рассчитанная на атом металла:

$$\Delta H = 1/x [H(\text{AB}) - H(\text{Me}_x\text{B})].$$

Экспериментально определенное пороговое значение  $\Delta H \sim 0,5$  эВ позволяет разделить все металлы на две группы: взаимодействующие ( $\Delta H < 0,5$  эВ) и не взаимодействующие ( $\Delta H > 0,5$  эВ) с полупроводниковой подложкой. Таким образом, характер протекающих на границе раздела процессов определяется как природой металла, так и полупроводника.

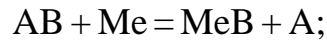
В [172] показано, что полупроводники с  $H(\text{AB}) < H_{\text{кр.}} = 159$  кДж/моль склонны к активному взаимодействию с наносимым металлом с образованием новых химических связей, причем как с анионной, так и катионной подсистемой кристалла. Необходимо заметить, что и GaAs и InP удовлетворяют этому критерию, что позволяет ожидать разнообразия фаз на межфазных границах раздела Me/InP(GaAs).

В качестве альтернативы термодинамической оценки возможности химических взаимодействий на границе раздела металл/полупроводник в [172]

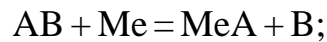
рассматривается подход, основанный на анализе ОЭО компонентов интерфейса, развитый в [173, 174, 177].

Выделяют три варианта соотношения значений ОЭО:

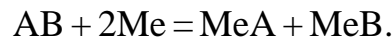
1.  $f_B - f_{Me} > f_B - f_A$ , когда ОЭО металла мала и в результате взаимодействия металла с бинарным полупроводником образуется анионный комплекс и выделяется катион:



2.  $f_{Me} - f_A > f_B - f_A$ , ОЭО металла велика и более вероятным является образование интерметаллической фазы, тогда как компонент В диффундирует в растущий слой:



3.  $f_B > f_{Me} > f_A$ , возможно образование стабильного соединения, как с анионом, так и с катионом полупроводника:



На основе изложенного в [172, 173] предлагается следующая классификация металлов (на примере GaAs):

I группа – металлы, образующие соединения с As и Ga: Ni ( $f=1,8$ ), Pd, Os, Pt ( $f=2,2$ ) (значения ОЭО для Ga и As принимались 1,6 и 2,0 соответственно).

II группа – более химически инертные металлы, которые вступают в реакцию при температурах 700—900 К: Ti ( $f=1,5$ ), Cr ( $f=1,6$ ), W ( $f=1,7$ ), Mo ( $f=1,8$ ), Ta ( $f=1,5$ ), Nb ( $f=1,6$ ), V ( $f=1,6$ ), Hf ( $f=1,3$ ).

III группа – металлы, результатом взаимодействия которых с GaAs являются взаимная диффузия и перемешивание, катионы полупроводника сегрегируются в пленке металла, а также участвуют в образовании сплавов: Au ( $f=2,4$ ), Cu ( $f=1,9$ ), Ag ( $f=1,9$ ).

IV группа – Ga и его изоэлектронные аналоги In и Al (величина ОЭО практически совпадает с таковой для Ga), для которых характерно протекание реакций обменного типа [172]:



Авторами [178] с использованием стандартных значений свободных энергий и энтальпий реакций образования бинарных фаз при комнатной температуре проведена проверка приведенной классификации для 18 различных металлов, при этом установлена хорошая корреляция полуколичественных расчетов с экспериментальными результатами.

В [179] экспериментально доказана химическая пассивность границ раздела металлов Ag, Ga, In, Sb и Sn с арсенидом галлия. Медь и алюминий образуют арсениды, тогда как золото – сплавы с галлием. Такие металлы, как Ni, Pd, Ti, Cr, V, Co, Fe, Mn и Y химически взаимодействуют с GaAs с образованием арсенидов и интерметаллидов. В [180] тем не менее отмечается, что взаимодействие марганца с мышьяком предпочтительнее, нежели с галлием.

В [181] предложен общий механизм начальной стадии формирования гарницы раздела: при осаждении до 1—2 монослоев металла осуществляется адсорбция атомов металла на междоузлиях решетки GaAs ниже уровня первого слоя атомов. При увеличении толщины покрытия в случае адсорбции Ti, V, Cr высвободившемся в результате разрыва связей атомам мышьяка с энергетической точки зрения более выгодно образование связи с металлом, тогда как атомы Ga выталкиваются на поверхность. При этом образуется тонкий переходный слой с повышенной концентрацией атомов галлия, препятствующий взаимодействию вновь поступающих на поверхность атомов металла с атомами мышьяка. При адсорбции Ni и Mo при разрыве связей Ga–As мышьяк втягивается в формирующуюся пленку металла с образованием соединения MeAs, а атомы металла замещают вакансии мышьяка в верхних слоях подложки. Подчеркивается, что для формирования сплошной пленки необходимо от 2-х до 8-ми монослоев, что свидетельствует в пользу образования двумерной островковой пленки, которая с увеличением покрытия переходит в сплошную.

Термический отжиг гетероструктур приводит к сегрегации на поверхности одного из компонентов полупроводника: Ga в системах Ti/GaAs, V/GaAs, Cr/GaAs, и As в системе Ni/GaAs [181], что связывается с предпоч-

тительным образованием либо арсенидов металлов, либо интерметаллидов. Наблюдаемые несоответствия при формировании границ раздела металл/полупроводник могут быть вызваны как ограничениями применимости объемных представлений для реакций в тонкопленочных системах, так и пренебрежением реакциями, связанными с образованием тройных фаз, что особенно важно для Co, Ni, Pd, образующих при температурах ниже 300 °C фазы  $Me_xGaAs$ , где  $2 < x < 4$  [181], с ростом температуры трансформирующиеся в бинарные. Хотя в [182–185] экспериментально показано существование термодинамически прочных тройных соединений:  $Fe_3Ga_{2-x}As_x$ ,  $Ni_3Ga_{2-x}As_x$ ,  $Fe_3Ga_xSb_{2-x}$  (с большой областью гомогенности),  $Co_2GaAs$ ,  $Pd_{12}Ga_5As_2$ . При низких температурах на границе раздела был зафиксирован  $Fe_2As$ , исчезающий при повышенных температурах. По мнению авторов этих работ именно тройные фазы в системах Me/GaAs являются равновесными и стабильными, тогда как бинарные указывают на неравновесность процессов.

В [186] отмечается, что быстрая термическая обработка контактов Pd/InP инициирует массоперенос Pd на границе раздела с фосфидом индия и подчеркивается преобладающий характер зернограничной диффузии в поликристаллических пленках контактной металлизации. Согласно [187] диффузия переходных металлов Cr, Fe, Mn и Cu в арсениде галлия осуществляется в рамках диссоциативного механизма диффузии, а атомы металлов расположены преимущественно в узлах галлия, небольшая часть их находится в связанном состоянии на дефектах типа дислокаций. В [188] подчеркивается, что диффузия атомов цинка в InP осуществляется по междоузельному пространству (interstitial-substitutional model), а по мере генерации вакансий фосфора, концентрация которых становится больше концентрации вакансий индия, цинк образует нейтральные комплексы, включающие в себя атомы цинка и вакансии фосфора.

В [189] рассматривается структурно-химическая перестройка межфазных границ в контакте металл-полупроводник для арсенида галлия и фосфида индия со слоями молибдена, вольфрама, титана, платины, алюминия на

поверхности, стимулированная СВЧ излучением. Для каждого из контактов авторы установили характер протекающих реакций. Для гетероструктуры Pt/GaAs межфазные взаимодействия описываются реакцией



тогда как для Al/GaAs характерна реакция замещения



хотя для их осуществления необходимы сравнительно высокие температуры и времена, большие 1 сек.

В работе [190] осуществлено моделирование твердофазных взаимодействий Ni с арсенидом галлия. Установлено, что состав переходной области гетероструктуры Ni/GaAs, подвергнутой отжигу, имеет слоистое строение: Ni/NiAs/NiGa/GaAs [190], что свидетельствует о трансформации метастабильных фаз в более устойчивые (NiAs и NiGa). Слоевые структуры контактов Me/GaAs, представляющие собой чередующиеся последовательности фаз, зафиксированы и для других металлов: Pd, Pt, Pb, V, Mo [191, 192]. Для пленок палладия формирование структуры Pd/PdGa/PdAs<sub>2</sub>/GaAs проходит через последовательное образование и разрушение термически нестабильных тройных соединений Pd<sub>5</sub>(GaAs)<sub>2</sub> и Pd<sub>4</sub>GaAs.

Результаты [193-195] находятся в некотором противоречии с вышеизложенным. Утверждается, что взаимодействие никеля и кобальта с поверхностью GaAs приводит к образованию NiGa и CoGa, причем их формирование начинается уже при сравнительно низкой температуре (200—300 °C). Однако представляется не совсем корректным суждение о характере химических взаимодействий на ГР только по электрическим характеристикам контакта.

В [196] отмечается, что реакция Co с арсенидом галлия начинается уже в процессе нанесения слоя металла, а по данным [197] взаимодействие на границе раздела между Co и GaAs(100) осуществляется и при низких степенях покрытия (0,2 нм) при формировании стабильной границы с покрытием 1 нм.

Однако в работах [198-200] исследованиями гетероструктур Fe/GaAs, Fe/InAs и Fe/InP при комнатной температуре установлено, что граница раздела

является достаточно четкой, а взаимная диффузия незначительна. Наблюдающиеся противоречия по всей видимости связаны со значительной зависимостью процессов на интерфейсе от подготовки систем, температурной обработки, способа формирования гетероструктуры  $Me/A^{III}B^V$  и условий эксперимента.

Формирование на границе раздела переходной области оказывает большое влияние на структуру и свойства наносимого металла при эпитаксиальном росте пленок на GaAs. Как установлено в [201—203] возникновение тонкого переходного слоя на начальных стадиях процесса обуславливает в случае марганца рост пленки металла с ГЦК структурой, стабильной только при высоких температурах, в случае Со — образование нехарактерной ОЦК модификации, Fe — ОЦК вместо ГЦК. Это связано с тем, что несоответствие переходного слоя ( $Mn_2As$ ,  $Fe_3Ga_{2-x}As_x$ ) и пленки металла (ГЦК-Mn, ОЦК-Fe) меньше по сравнению с GaAs.

В [204] выявлено, что переходный аморфный слой на межфазной границе раздела препятствует эпитаксиальному росту железа на поверхности GaAs и InP. Его образование авторы связывают с разрушением поверхностной области полупроводников перемешиванием на границе раздела при ионно-лучевом распылении в среде аргона. Исследование процессов на границе Fe (поликр.)/GaAs при термическом отжиге изложено в [205, 206], где подтверждается образование аморфизированного слоя на интерфейсе. Авторами утверждается, что железо начинает взаимодействовать с арсенидом галлия уже в процессе напыления и приводится формирующаяся слоевая структура переходной области: Fe/аморфный Fe-Ga-As/оксид/GaAs. Толщина аморфного слоя составляет 7–10 нм, отмечается его обогащение железом (~ 80 ат. %). При низких температурах переходный слой представляет собой  $Fe_xGaAs$ , который с ростом температуры трансформируется в бинарные соединения. Авторы рассматривают аморфный слой в качестве промежуточного этапа в реакции Fe с GaAs. С ростом температуры выше 400 °С взаимная диффузия

компонентов ускоряется и при 500 °С формируется структура Fe/Fe<sub>3</sub>Ga/Fe<sub>2</sub>As + FeAs/GaAs, где толщина Fe<sub>3</sub>Ga очень мала (~ 3 нм).

Весьма важным является вопрос о диффузии компонентов полупроводника в слой металла. В [207] установлено, что отношение концентраций компонентов полупроводника в переходной области связано с реактивностью металла и может варьироваться от нескольких единиц до порядков величины, преимущественно за счет анионного компонента, поскольку влияние металлов на катионную диффузию весьма мало [172, 173]. Различие в диффузионных потоках, по всей вероятности, связано не только с различной растворимостью компонентов полупроводника в пленках металлов, но и с химическим связыванием одного из компонентов на границе раздела. Сопоставляя результаты различных исследований можно сделать вывод о большей подвижности компонента A<sup>III</sup>.

Таким образом, приведенные работы дают основание для формирования целостной картины образования границы раздела *d*-Me/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и ее эволюции при различных видах воздействия. Однако необходимо отметить, что возникающие определенные расхождения в экспериментальных данных связаны с различными начальными условиями, такими как предварительная обработка подложки и, прежде всего, методом синтеза гетероструктуры, поскольку именно им определяется морфология пленки (аморфная, поликристаллическая или монокристаллическая), дефектность границы раздела и т.д.

Рассмотренные литературные источники позволяют сделать вывод о том, что процессы, основанные на бомбардировке поверхности высокоэнергетическими частицами (ионно-индуцированные процессы) заметно отличаются от чисто термических (связанных с термическим испарением источника) [200, 206, 207, 208, 209, 210]. Это обусловлено энергетическими причинами [211, 212], поскольку энергия осаждаемых частиц при термическом испарении находится в интервале 0,01-0,1 эВ, а в разного вида методах ионного распыления достигает нескольких десятков эВ. Таким образом, осаждение высокоэнергетических частиц изменяет поверхность подложки, интен-



сифицирует химическое взаимодействие на интерфейсе, влияет на процессы роста наносимой пленки и т.д.

В [211] сопровождающие процесс ионного распыления эффекты дифференцируются на поверхностные и субповерхностные. К первым относятся: а) десорбция слабосвязанных поверхностных частиц; б) выброс вторичных электронов; в) отражение частиц; г) физическое «распыление» посредством передачи импульса через каскад столкновений; д) увеличение мобильности поверхностных атомов; е) увеличение реакционной способности адсорбированных частиц. В субповерхностной области согласно [211] наблюдаются: а) внедрение распыляемых частиц; б) смещение в результате каскадов столкновений атомов кристаллической решетки, что приводит к образованию дефектов; в) захват подвижных частиц дефектами; г) превращение большей части кинетической энергии в тепло. И действительно, в целом ряде работ [203, 204, 207-210] экспериментально установлено образование в переходной области различных химических соединений непосредственно в процессе формирования гетероструктуры высокоэнергетическим методом.

Таким образом, в результате взаимодействия между металлом и  $A^{III}B^V$  формируется композиционно неоднородный переходный слой, отличающийся от металла и полупроводника составом, структурой, дефектностью. Для большинства металлов, методов и условий формирования гетероструктуры в переходной области образуются нескольких зон с различным химическим составом и структурой, с различными границами между ними.

Обобщив все вышеизложенное, можно выделить несколько этапов формирования этой переходной области. На первом этапе, до образования сплошной пленки, за счет теплоты конденсации, бомбардировки и возможных химических реакций происходит разрушение решетки в приповерхностном слое полупроводника. Для второго этапа характерно возникновение металлических кластеров. Так как образование кластеров по большей части является экзотермическим процессом, то кластеризация способствует дальнейшему разрушению решетки и преодолению активационного барьера твер-

дофазных реакций. Дальнейшее осаждение пленки сопровождается возникновением градиента электрического потенциала и механических напряжений, величины которых могут достигать  $10^7$  В/м и  $10^8 - 10^9$  Па соответственно [177], что может стимулировать процессы диффузионного перемешивания.

Неоднородность переходной области присутствует и при нанесении на поверхность  $A^{III}B^V$  оксидных слоев. Так при формировании наноразмерных хромоксидных слоев на поверхности арсенида галлия (100) и (110) методом молекулярного наслаивания [213] соотношение элементов  $[Ga]/[As]$  в приповерхностном слое GaAs значительно меньше 1, а граница раздела содержит  $Ga_2O_3$  и, как предполагают авторы, и  $As_2O_3$ , хотя методом РФЭС он и не обнаружен.

#### 1.4. Заключение к главе 1

Из приведенного обзора литературных данных следует, что применение InP и GaAs, имеющих целый ряд преимуществ по сравнению с кремнием, в значительной мере ограничено отсутствием качественного и технологически совместимого диэлектрика (как  $SiO_2$  в кремниевой электронике), поскольку собственные термические оксиды отличаются невысоким качеством и несовершенством формирующейся границы раздела.

Большое число работ посвящено рассмотрению пассивации поверхности фосфида индия и арсенида галлия нанесением на поверхность полупроводников диэлектрических пленок, в том числе и слоя естественного оксида, получаемого такими методами, как термическое, химическое или плазменное окисление, анодирование, с возможностью стимуляции различными видами излучения. В работах рассмотрены механизмы формирования, состав формируемых пленок собственных оксидов, их свойства.

Термическое окисление полупроводников, как достаточно простой, экономичный и воспроизводимый способ синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок, в том числе и нанометрового диапазона толщины, на поверхности  $A^{III}B^V$  перспективно при условии решения следующих про-

блем: подавление негативной стадии сложного процесса собственного оксидирования GaAs и InP; снижение рабочих параметров оксидирования при увеличении скорости роста пленок с целью предотвращения деградации гетероструктур на основе полупроводников с летучим компонентом и получения пленок с приемлемыми целевыми характеристиками. Решение проблемы возможно за счет изменения механизма процесса термооксидирования  $A^{III}B^V$  с собственного на хемотримулированный введением в систему обоснованно выбранных хемотримуляторов. Из приведенных работ следует, что введение хемотримуляторов может направленно подавлять отрицательные каналы связи процессов собственного оксидирования  $A^{III}B^V$  за счет протекания новых интерфейсных реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями, при этом снижаются температура и время процесса синтеза с одновременным модифицированием состава и свойств функциональных пленок нанометровой толщины.

Все вышесказанное определяет **цель работы**: установление механизма воздействия и функций хемотримуляторов, определяющих характеристики итогового продукта, в процессах ступенчатого синтеза полупроводниковых и диэлектрических пленок термическим оксидированием GaAs и InP с нанесенными наноразмерными слоями d-металлов Ni, Co, V и их оксидов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ, ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР Me (Me = Ni,Co,V) /InP (GaAs), MeO (Me = Ni,Co,V) /InP (GaAs), КОМПОЗИЦИИ ОКСИДОВ (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO, NiO+PbO)/InP И НАНООСТРОВКОВЫХ СТРУКТУР V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP

### 2.1. Обоснование выбора объектов исследования

Фосфид индия и арсенид галлия могут считаться модельными материалами для изучения гетерогенных процессов с сопряженными стадиями, протекающих в неравновесных условиях. Использование двух подложек (InP и GaAs) с разнонаправленными каналами связи между реакциями окисления компонентов полупроводника позволит установить, что механизмы процессов хемостимулированного термоокисления A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, состав и характеристики сформированных пленок определяются совокупностью взаимосвязанных факторов: физико-химической природой выбранного стимулятора, способом и методом его введения в систему, видом последующей термообработки гетероструктуры, природой полупроводниковой подложки.

Хемостимуляторы можно вводить в систему двумя способами – через газовую фазу или непосредственно на поверхность полупроводника [115]. В последнем случае используют две группы методов – жёсткие, оказывающие значительное влияние на поверхность полупроводника еще до начала термоокисления – магнетронное распыление, МЛЭ, электровзрыв проводника и т.д. [117,118], и мягкие – золь-гель процессы, низкотемпературные MOCVD и т.д. [119, 214], мало воздействующие на поверхность при модифицировании.

В качестве хемостимуляторов способны выступать оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды p- и d-элементов [215], могут использоваться композиции индивидуальных хемостимуляторов. При окислении A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> круг хемостимуляторов расширяется по сравнению с окислением кремния за счет соединений d-элементов, поскольку переходные металлы образуют с кремнием металлоподобные силициды с ковалентно-металлической связью, термически устойчивые и не окисляющиеся кислородом даже при высоких температурах, что не позволяет возобно-

вить взаимодействие хемостимулятора с компонентами подложки [216]. Далеко не все соединения-хемостимуляторы, обладающие необходимым свойством передавать кислород компонентам полупроводника [215], могут быть введены в систему всеми рассматриваемыми способами и методами. Физико-химическая природа хемостимулятора во многом определяет и способ его введения в систему. Хлориды и соли со сложными анионами, обуславливающие значительное увеличение скорости процесса за счет продуктов их термолиза (оксохлориды, оксиды разного состава), выделяющихся в активном состоянии [120, 121, 128], необходимо вводить именно через газовую фазу. При введении хемостимулятора через газовую фазу на начальном этапе рост пленки происходит по активным центрам поверхности с последующим зарастанием в латеральном направлении, поэтому формирование регулярных пленок нанометрового диапазона толщины проблематично, а выращенные оксидные пленки находятся в диапазоне толщин от 100 до 1 мкм.

Эффективными хемостимуляторами термоокисидирования  $A^{III}B^V$  выступают сульфиды, обуславливающие, помимо снижения рабочих параметров процесса при ускоренном формировании пленок, достижение улучшенных электрофизических характеристик [133, 134]. Будучи нанесенными на поверхность полупроводника мягким методом сульфиды блокируют негативные стадии процесса собственного окисидирования за счет транзита серы. Жесткие методы не могут быть использованы для нанесения сульфидов на  $A^{III}B^V$  вследствие их разложения.

Соединениями-хемостимуляторами, которые можно вводить в систему различными способами, являются оксиды. Эффективность оксидов р- и d-элементов в плане хемостимулирующего воздействия на термоокисидирование  $A^{III}B^V$ , и ускорения процессов формирования полупроводниковых и диэлектрических пленок и целевой модификации их свойств доказана многочисленными исследованиями [137-145]. При этом оксиды р-элементов всегда действовали как транзиторы кислорода, но и оксид d-элемента (например, хрома), вводимый через газовую фазу, также оказывал хемостимулирующее воздействие по транзитному механизму.

Способ введения хемостимуляторов в систему из газовой фазы создает условия для реализации либо транзитного [87], либо отдельного (диссоциативного)

каталитического механизма [217] термоокисидирования  $A^{III}B^V$ . На данном этапе развития представлений о закономерностях транзитного механизма термоокисидирования [215] его дифференциация с неравновесными гетерогенно-каталитическими процессами [218], протекающими по диссоциативному механизму, затруднена ввиду идентичности количества активных центров поверхности и их конфигурации и возможности роста величины эффективной энергии активации (ЭЭА) по сравнению с собственным окисидированием в обоих случаях. Более определенно можно было бы разграничить каталитический слитный (или синхронный) и транзитный механизмы хемостимулированного окисидирования полупроводников. Реализация каталитического слитного механизма хемостимулированного окисидирования возможна только в случае создания интерфейса хемостимулятор-полупроводник. В [116] было зафиксировано резкое снижение ЭЭА процессов термического окисидирования фосфида индия и арсенида галлия в присутствии магнетронно нанесённого на поверхность  $V_2O_5$  при одновременном значительном увеличении темпа прироста плёнок. Большая толщина слоя хемостимулятора (300 нм) не позволила однозначно интерпретировать механизм окисидирования, однако было высказано предположение о протекании катализа в исследуемых процессах. Поэтому для однозначной дифференциации транзитного и каталитического механизмов хемостимулированного окисидирования  $A^{III}B^V$  необходимо на поверхности полупроводников создавать наноразмерные (до 100 нм) слои хемостимуляторов.

Таким образом, в работе в качестве способа введения хемостимуляторов в систему будет использоваться их нанесение на поверхность полупроводника в виде слоев наноразмерного диапазона толщины.

Нанесение хемостимулятора на поверхность InP мягким методом с использованием золь-гель процессов приводит к формированию границы раздела хемостимулятор/полупроводник, где не происходит хорошего сопряжения нанесенного слоя с подложкой, что влечет за собой реализацию транзитного механизма окисидирования таких гетероструктур [163, 164]. То есть при окисидировании  $A^{III}B^V$  с наноразмерными слоями хемостимулятора, нанесенными мягкими методами,

трудно ожидать реализации каталитического механизма оксидирования. Поэтому для формирования гетероструктур наноразмерный слой хеомостимулятора/полупроводник  $A^{III}B^V$  были выбраны жесткие методы.

Формирующийся интерфейс хеомостимулятор/полупроводник в определенной степени несет «отпечаток» того или иного жесткого метода наращивания слоя хеомостимулятора, природа которого может быть связана с разной энергией поступающих на подложку частиц [219]. При термическом испарении их энергия составляет 0,01-0,1 эВ, а в разного вида методах ионного распыления, например, магнетронного распыления, достигает нескольких десятков эВ. Сопровождение процесса формирования слоя хеомостимулятора на поверхности полупроводника высокоэнергетическими атомами и ионами приводит к модификации подложки и созданию активных центров зарождения, перемешиванию атомов конденсата и подложки, образованию дефектов, повышению химической активности атомов материала» [219] нанесенного слоя. Могут присутствовать и более глубокие эффекты низкотемпературной плазмы в процессах ионного распыления, такие как формирование высокотемпературных фаз в области низких температур или неспецифических ориентаций [219]. С этой точки зрения для выявления возможности реализации каталитического механизма хеомостимулированного термооксидирования  $A^{III}B^V$  в качестве основного метода нанесения наноразмерных слоев хеомостимулятора на поверхность полупроводника был выбран метод магнетронного распыления. Для установления влияния методов формирования гетероструктур хеомостимулятор/полупроводник  $A^{III}B^V$ , различающихся степенью жесткости, на процесс термооксидирования, состав и свойства пленок наряду с магнетронным распылением применялся метод вакуумно-термического испарения.

Для огромного количества гетерогенных каталитических процессов окисления в роли катализаторов выступают d-металлы и их соединения, прежде всего оксиды [217, 220, 221]. В [217] подчеркиваются следующие свойства соединений переходных элементов как катализаторов: способность к координационному взаимодействию с реагентами за счет наличия d-орбиталей и возможность изменять окислительное состояние (заряд катиона или аниона) в процессе катализа.

Там же отмечается и наличие связи между каталитической активностью и d-электронной конфигурацией катиона в применении теории кристаллического поля. Хотя эта корреляция является достаточно грубым приближением, «рассмотрение большого числа окислительно-восстановительных реакций на катализаторах – оксидах переходных металлов – подтвердило двухпиковую картину каталитической активности оксидов с максимумами на конфигурациях ионов  $d^3$  и  $d^6 - d^8$  и минимумами в случае конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ » [217]. Тогда с учетом данной корреляции максимальной каталитической активностью среди оксидов переходных металлов 4 периода должны обладать оксиды хрома, кобальта и никеля.

В твердофазных высокотемпературных реакциях устойчивыми степенями окисления металлов триады железа являются: для никеля преимущественно +2 (при температурах выше 250 °С  $Ni_2O_3$  начинает диссоциировать, переходя в Ni со степенью окисления +2); для кобальта +2 и в несколько меньшей степени +3; для железа наблюдается большая устойчивость степени окисления +3 по сравнению с кобальтом и особенно никелем. Это объясняется увеличением числа электронов на d-подуровне, поскольку приближение его к завершению повышает его стабильность: отрыв третьего электрона от иона  $Me^{2+}$  происходит тем труднее, чем ближе d-уровень к завершению (ПИ<sub>3</sub> для Fe составляет 30,65 эВ, для Co – 33,50 эВ, для Ni – 35,17 эВ) [216]. Атомы железа, кобальта и никеля с «жесткими» (мало деформируемыми электронными оболочками) склонны к переходу в ионное состояние с потерей валентных электронов, что энергетически более выгодно, чем перекрывание атомных орбиталей с образованием ковалентных связей, особенно если партнером является «жесткий» атом кислорода [216]. Это обуславливает основные свойства оксидов железа, кобальта и никеля в данных степенях окисления.

Для реализации каталитического механизма действия хемостимулятора в процессах оксидирования полупроводников  $A^{III}B^V$  d-элементы должны обладать несколькими устойчивыми степенями окисления, достаточно легко переходящими друг в друга, а термически стабильные оксиды элементов в этих степенях окисления должны быть способны к передаче кислорода компонентам полупро-



водника. Тогда с учетом подходов, изложенных в [217], из элементов триады железа двумя устойчивыми степенями окисления обладает железо. Однако более перспективным в этом плане будет другой 4d-элемент – ванадий, для которого степени окисления +5 и +4 являются устойчивыми. В диапазоне окисирования полупроводников (450-590 °С) в отличие от железа ванадий легко переходит из степени окисления +5 в степень окисления +4 и обратно за счет несимметричного расположения ионов кислорода вокруг ионов металла в оксиде и рыхлости в упаковке металл-кислородных полиэдров [217,222]. Оксид ванадия  $V_2O_5$ , в отличие от оксидов железа, кобальта и никеля, обладает кислотными свойствами и в соответствующих солях ванадий содержится в анионе. Ванадий находится в первой пятерке декады переходных элементов, что обуславливает низкую заселенность электронами d-уровня и малую деформируемость электронных оболочек, то есть «жесткость» [216]. Ванадий в высшей степени окисления способен ковалентно связывать атомы «жесткого» кислорода, поскольку это приводит к заполнению свободных d-орбиталей [216], что отличает его от элементов триады железа, переходящих в ионное состояние с потерей d-электронов.

Для ванадия по сравнению с железом характерна еще одна важная с точки зрения его хемостимулирующей активности особенность. Ортованадиевая кислота является стехиометрическим аналогом ортофосфорной [216], что приводит к близости размеров ванадат-анионов и фосфат-анионов и возможности замещения атомов фосфора на атомы ванадия в фосфатном каркасе пленок, образующемся при термоокисидировании фосфида индия. Ортованадаты также изоструктурны и ортоарсенатам. По мнению авторов [46, 223] именно фосфатные слои являются наиболее подходящими для пассивации фосфида индия. Так,  $InPO_4$  химически стабилен и обладает достаточно хорошими диэлектрическими свойствами (ширина запрещенной зоны 4,5 эВ), полифосфат состава  $In(PO_3)_3$  также является хорошим изолятором (ширина запрещенной зоны 5,5 эВ) и способен образовывать объемные стекла за счет широкого интервала углов группы P-O-P. Многочисленные исследования хемостимулированного окисидирования InP с нанесенными слоями оксидов p-элементов подтверждают увеличение содержания фосфатов

различного состава в формирующихся пленках и, как следствие, улучшение их электрофизических характеристик по сравнению с собственными оксидами на фосфиде индия [142-145].

С этих позиций предпочтение было отдано ванадию, для которого мобильность перехода из одной степени окисления в другую обуславливает возможность реализации каталитического механизма термоокислительного  $A^3B^5$ , что позволит дифференцировать транзит и катализ в исследуемых процессах. Включение же ванадия в пленки в виде ванадатов и образование фосфатно-ванадатного каркаса при хемостимулированном окислении InP не будет отрицательно влиять на параметры формируемых пленок.

Для выявления влияния природы интерфейса хемостимулятор/ $A^III B^V$  (наличие и отсутствие кислорода на внутренней границе раздела на начальном этапе окислительного) и протекающих при его формировании химических взаимодействий на механизм процессов хемостимулированного окислительного полупроводников и их кинетические характеристики необходимо исследовать гетероструктуры с нанесенными наноразмерными слоями соответствующих металлов. Окисление гетероструктур  $Me/A^III B^V$  позволит выявить роль переходной области нестехиометрического состава  $Me_x A^III_y B^V_z$  [172], которая формируется при магнетронном распылении Ni, Co и V на полупроводниковую подложку, в определении направления развития процесса окислительного.

На современном уровне развития представлений гетерогенного катализа рассматриваются цепные механизмы протекания каталитических реакций, когда образование активных центров происходит во время реакции, что является характерным признаком цепных реакций. До начала реакции существуют малоактивные центры, а в процессе катализа образуются другие, более активные (возбужденные) центры, на которых и протекает каталитическая реакция [217]. Создание наноразмерных активных центров  $V_2O_5$  на поверхности  $A^III B^V$  методом электровзрыва проводника позволит установить их влияние на начальный этап хемостимулированного окислительного полупроводников в сравнении с процессами окислительного с нанесенными сплошными слоями  $V_2O_5$  нанометрового диапазона толщин и, установив их

способность выступать в роли новых, иной природы, более активных центров, подтвердить каталитический механизм действия оксида ванадия в исследуемых процессах.

Ранее было установлено, что одним из эффективных транзисторов кислорода при хемостимулированном оксидировании  $A^{III}B^V$  является оксид р-металла PbO [142, 147]. Легирование оксидных пленок на арсениде галлия крупными атомами свинца способствует снятию диффузионного барьера в виде слоя мышьяка на внутренней границе раздела и облегчает диффузию галлия, что приводит к увеличению доли транзитных взаимодействий, протекающих на внешней границе раздела. При оксидировании фосфида индия основной по своей природе PbO эффективно препятствует испарению  $P_2O_5$ , образуя фосфаты свинца, не претерпевающие в дальнейшем трансформаций при разных режимах оксидирования. Исследование оксидирования InP с наноразмерными слоями композиции хемостимуляторов  $PbO+V_2O_5$  на поверхности, один из которых является транзистором (PbO), а другой – катализатором ( $V_2O_5$ ), позволит установить смену механизмов хемостимулированного оксидирования полупроводника с транзитного на каталитический. В качестве процесса сравнения будет рассмотрено оксидирование InP с нанесенной композицией хемостимуляторов  $PbO+NiO$ , где у d – элемента не наблюдается осцилляции степеней окисления, что с высокой вероятностью предполагает транзитную природу хемостимулирующего воздействия NiO.

## 2.2. Исходные материалы и предварительная обработка

В качестве подложек при создании исследуемых гетероструктур использовали пластины арсенида галлия и фосфида индия *n*-типа (табл. 2.1).

Кремниевые подложки р-типа (ЭКДБ 0,005 ТУ 25-07 1442-79) ориентации [100] и [111] использовались для отработки режимов нанесения металлов и оксидов, а также для изучения взаимодействий между хемостимуляторами в композиции в режимах оксидирования гетероструктур на основе  $A^{III}B^V$ , при которых отсутствует взаимодействие подложки с хемостимуляторами.

При магнетронном формировании гетероструктур Me, MeO/A<sup>III</sup>V<sup>V</sup> применялись металлические мишени в виде пластин диаметром 50 мм и толщиной 6 мм, полученные методом вакуумной плавки (чистота 99,9 %). Для создания композиций (PbO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и (PbO+NiO) на InP методом магнетронного распыления изготавливались составные ванадиево-свинцовые и никелево-свинцовые мишени. Их состав подбирали экспериментально с учетом соотношения площадей и коэффициентов распыления (скоростей распыления) соответствующих металлов, что было достаточно сложной задачей в связи со значительной разницей в давлениях насыщенного пара над поверхностью металлов.

Таблица 2.1

### Характеристики полупроводниковых подложек GaAs и InP

Гетероструктура	Тип подложки
Ni(вт)/GaAs*	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Ni/GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Co(вт)/GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Co/GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
NiO/GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /InP	ФИЭ-1А (100) $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
V/GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /GaAs	САГОЧ-1 (100) $n = 1,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
V/InP	ФИЭ-1А (100) $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /InP	ФИЭ-1А (100) $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
(PbO+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/InP	ФИЭ-1А (100) $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
(PbO+NiO)/InP	ФИЭ-1А (100) $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
Наноостровковые структуры V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / InP	ФИЭ-1А (100) $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

\* — сокращения в скобках (вт) соответствуют вакуумно-термическому напылению металлов

При вакуумно-термическом напылении слоев металлов использовали порошки никеля и кобальта чистотой 98,9 %. Для создания наноостровков V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на

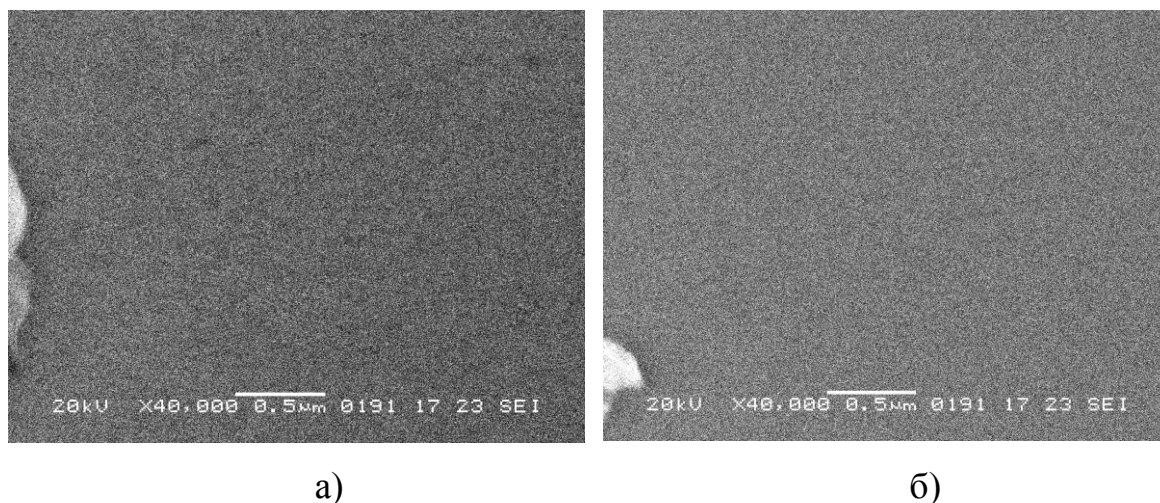
поверхности фосфида индия методом электрического взрыва проводника использовали ванадиевую проволоку диаметром 0,5 мм с содержанием основного вещества 99,99%.

Перед формированием тонкоплёночных гетероструктур полупроводниковые подложки обрабатывались в травителях:

– для очистки и полировки поверхности фосфида индия использовался пероксидно-серноокислый полирующий травитель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92,80%): $\text{H}_2\text{O}_2$  (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56%): $\text{H}_2\text{O} = 2:1:1$  (10 мин) [21];

– для очистки и полировки поверхности арсенида галлия применялась концентрированная плавиковая кислота (ОСЧ, ТУ 6-09-3401-88, 49%) (10 мин) [224];

После химической полировки была исследована морфология поверхности (рис. 2.1) методом растровой электронной микроскопии («JEOL» JSM-6380LV).



**Рис. 2.1.** Поверхность монокристаллов InP (а) и GaAs (б) после обработки в пероксидно-серноокислом и HF-травителях соответственно (25 °С, 10 мин)

Таким образом, применение полирующих травителей позволяет получать гладкие, без явно выраженных ямок травления поверхности, пригодные для формирования гетероструктур хемостимулятор/полупроводник.

### 2.3. Обзор свойств используемых хемостимуляторов

В данном разделе рассматриваются условия образования, стабильность и свойства хемостимуляторов, непосредственно наносимых на поверхность полупроводниковых подложек, либо образующихся в результате оксидирования нанесенного металла. В таблице 2.2 приведены некоторые свойства металлов, оксиды которых выступают в качестве хемостимуляторов термооксидирования  $A^{III}B^V$ .

Таблица 2.2

#### Важнейшие свойства металлов, образующих оксиды-хемостимуляторы [216]

Элемент	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Структура металла	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Электроотрицательность	$R_{мет}, A$
V	1920	3400	ОЦК	6,11	1,45	1,36
Co	1490	3100	$\alpha$ – ГПУ (до 417 °С) $\beta$ – ГЦК (выс)	8,9	1,70	1,25
Ni	1453	3000	$\alpha$ – ГЦК (низк. темп.) $\beta$ – ГПУ (выс. темп.)	8,9	1,75	1,24

#### 2.3.1. Оксиды никеля

В [216,225] обсуждаются свойства оксидов никеля: NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>2</sub>. Термически стабильным является только NiO. Этот оксид представляет собой нестехиометрическое при обычных условиях ( $\text{Э}_{1-x}\text{O}$ ) кристаллическое вещество зеленого цвета. Согласно диаграмме состояния системы Ni – O (рис. 2.2) между Ni и NiO существует эвтектика, отвечающая 0,87 ат % Ni (1,1 мас.% NiO) и 1438 °С.

При температуре выше 250 °С NiO имеет кубическую структуру типа NaCl ( $a = 4,1945 \text{ \AA}$ ). Антиферромагнитное превращение ниже 250 °С вызывает в решетке NiO ромбоэдрические искажения, параметры ромбоэдрической ячейки  $a = 2,9518 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60^\circ 4,2'$  [226- 228].

Выше 1250 К оксид никеля (II) разлагается по реакции [230]:



Преимущественным типом дефектов в NiO являются дважды ионизированные вакансии никеля:

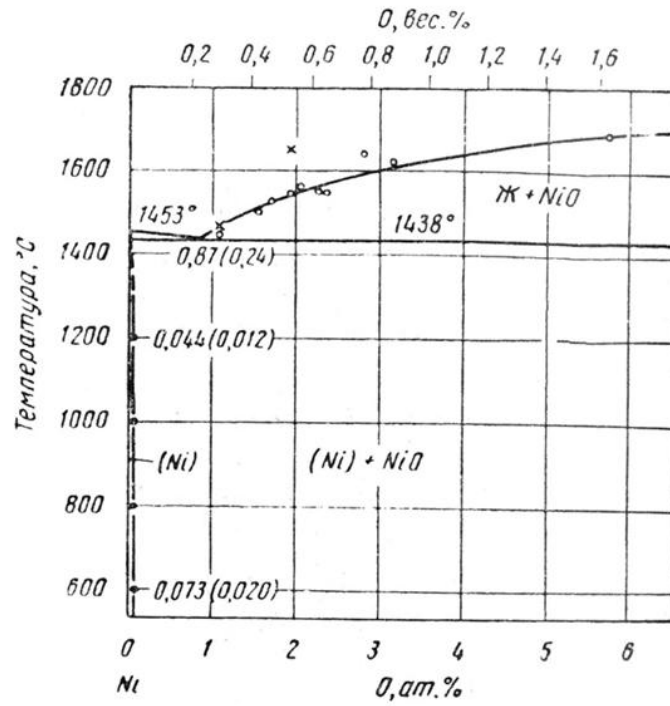
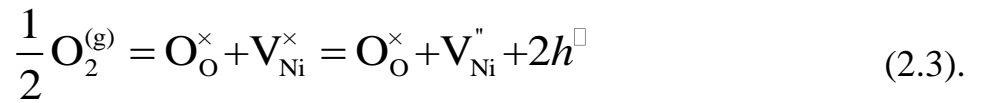


Рис. 2.2. Диаграмма состояния Ni – O [229]

В соответствии с характером разупорядоченности NiO является полупроводником *p*-типа. Стехиометрический NiO реализуется только при  $T > 1200$  К [226, 227]. Ниже 400 °С стехиометрический NiO распадается на дефектный NiO<sub>1+δ</sub> и металлический никель. Внедрение избыточного кислорода означает фактически образование статистически распределенных в решетке ионов никеля Ni<sup>3+</sup>, которые представляют собой места локализации дырок. Существование в нестехиометрическом NiO кластерной структуры Ni<sup>3+</sup>, стабильной ниже 1000 °С, отмечалось в [226]. Таким образом, наличие вакансий в подрешетке никеля приводит к стабилизации степени окисления +3 (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Близкий к стехиометрическому составу NiO имеет желто-зеленую окраску, тогда как наличие микровключений Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает окраску оксида никеля (II) от темно-зеленой до черной [226, 227].

**Оксид никеля  $\text{Ni}_2\text{O}_3$**  получают дегидратацией и длительным нагреванием нитрата никеля при 250 °С. Имеет ГЦК решетку ( $a = 4,186 \text{ \AA}$ ).  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  нестабилен, диссоциирует по реакции [225, 230]:



Диссоциация начинается при 297 °С и замедляется выше 363 °С вследствие образования твердых растворов  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  с NiO. Практически нацело  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  диссоциирует только при 1093 °С с образованием NiO.

**Оксид никеля  $\text{Ni}_3\text{O}_4$**  может быть получен нагреванием NiO в токе кислорода при 350 °С, выше 450 °С  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  диссоциирует и превращается в NiO [227], по [225] – синтез  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  в обычных условиях невозможен.

**Оксид никеля  $\text{NiO}_2$**  – очень нестабилен, получен дегидратацией  $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при повышенном давлении кислорода. Имеет кубическую решетку с постоянной  $a = 4,620 \text{ \AA}$ . При нагревании выше 50 °С диссоциирует с образованием непрерывного ряда твердых растворов с NiO [227].

### 2.3.2. Оксиды кобальта

Известны три кристаллических оксида кобальта: CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . При температуре выше 1000 °С в системе существует только одно соединение CoO.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  диссоциируют на воздухе при температурах, много меньших температур плавления. Полностью диаграмма состояния Co – O не построена, на рис. 2.3 приведена богатая кобальтом ее часть.



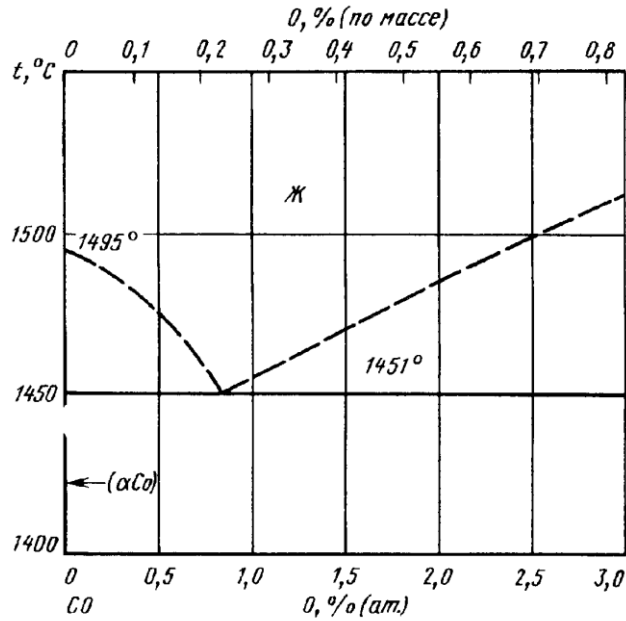


Рис. 2.3. Диаграмма состояния Co – O [229, 231]

**Оксид кобальта CoO** имеет решетку типа NaCl ( $a = 4,26\text{Å}$ ), является антиферромагнетиком с точкой Кюри 290 К [230]. Температура плавления CoO составляет 1810 °С, область его гомогенности 50-51,7 ат. % O. Избыток кислорода относительно стехиометрического состава в решетке CoO приводит к образованию вакансий в катионной подрешетке по механизму, рассмотренному для NiO [230, 232]. Нестехиометрический электронейтральный CoO характеризуется наличием катионных вакансий при температуре выше 900 °С, ниже 900 °С состав CoO близок к стехиометрическому [227, 232].

**Оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** имеет структуру нормальной шпинели  $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}_2^{\text{III}}]\text{O}_4$  ( $a = 4,64\text{Å}$ ,  $c = 5,75\text{Å}$ ,  $c/a = 1,24$ ) [230], ниже 40 °С происходит антиферромагнитное превращение. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> способен растворять избыток кислорода, область гомогенности 56,7 – 58,5 ат. % O. С повышением температуры он теряет кислород и при 800 °С достигается стехиометрический состав. При 900 °С Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> разлагается с образованием CoO<sub>1,07</sub> (51,7 ат. % O).

**Оксид кобальта (III)** нестабилен, более устойчивым считается его нерастворимый в воде гидрат  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , частично теряющий при 100 °С воду и переходящий в CoO(OH) – коричневое вещество, при температуре >150 °С, превращающееся в Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [230].

### 2.3.3. Оксиды ванадия

Согласно [216, 233, 234] в системе ванадий – кислород присутствует большое число соединений (рис. 2.4, табл. 2.3): объёмноцентрированная тетрагональная фаза ( $\beta$ -фаза) с содержанием кислорода примерно от 15 до 25 ат. %,  $\gamma$ -фаза ( $\text{VO}_{0,53}$ ),  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , фазы гомологического ряда  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Среди этих оксидов наиболее термодинамически устойчив  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

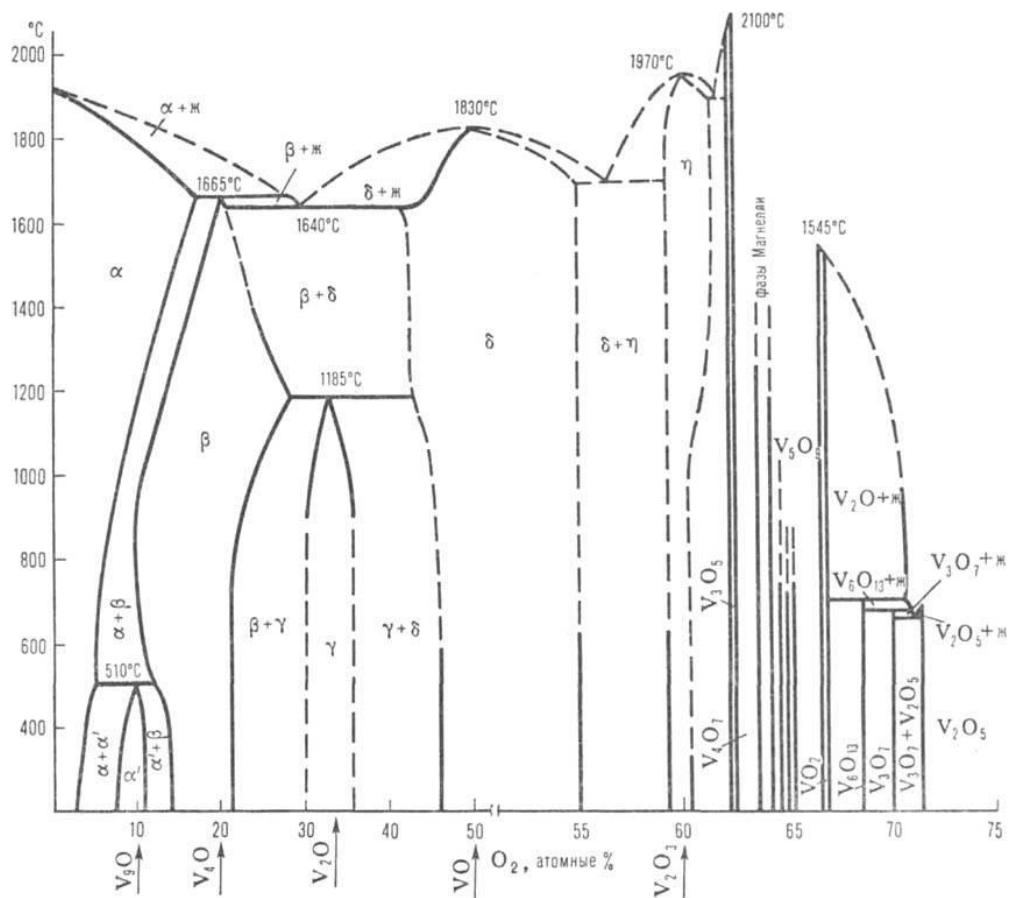


Рис. 2.4. Диаграмма состояния V – O [229]

**Оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$**  – твёрдое вещество жёлто-оранжевого цвета в отсутствие примесей низших оксидов ( $T$  плавления равна  $678^\circ\text{C}$ ). При испарении  $\text{V}_2\text{O}_5$  в вакууме в паре присутствуют полимерные молекулы:  $\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{14}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{12}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$  [235, 236]. Выше  $700^\circ\text{C}$  пентаоксид ванадия разлагается с образованием низших оксидов, в предельном случае –  $\text{VO}_2$ .

## Характеристика оксидов ванадия [216]

Оксид	Степень окисления V	Структура
$\text{VO}_{0,53}$	+1,06	–
$\text{VO} (\text{V}_{0,80} \div \text{V}_{1,20})$	+(1,6 $\div$ 2,4)	Тип NaCl (при 900 °С область гомогенности ( $\text{V}_{0,80} \div \text{V}_{1,20}$ ))
$\text{VO}_{1,27}$	+2,54	Тип NaCl (дефицит ванадия)
$\text{VO}_{1,5} (\text{V}_2\text{O}_3)$	+3	Тип корунда
$\text{VO}_{1,67} \div \text{VO}_{1,87}$ 6 гомологов $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (от $\text{V}_3\text{O}_5$ до $\text{V}_8\text{O}_{15}$ )	+(3,34 $\div$ 3,74)	Слои, составленные из фрагментов структуры типа рутила, сочленённых общими гранями
$\text{VO}_2$	+4	Искажённая структура рутила
$\text{VO}_{2,17} (\text{V}_6\text{O}_{13})$	+4,34	Трёхмерная структура из цепей фрагментов типа рутила, сочленённых по рёбрам; три неэквивалентных состояния атомов V
$\text{VO}_{2,25} (\text{V}_4\text{O}_9)$	+4,5	Трёхмерная структура из цепей типа рутила, сочленённых по рёбрам; 1/4 часть атомов V имеет КЧ = 5, остальные к КЧ = 6
$\text{VO}_{2,33} (\text{V}_3\text{O}_7)$	+4 и +5 ( $\text{V}^{+4}\text{V}_2^{+5}\text{O}_7$ )	Три типа координационных полиэдров (октаэдр, тригональная бипирамида, квадратная пирамида), соединённых через общие вершины и рёбра
$\text{VO}_{2,5} (\text{V}_2\text{O}_5)$	+5	Слои соединённых двойных цепочек; координационный полиэдр – квадратная пирамида; три структурно неэквивалентных атома O, присоединённых соответственно к одному, двум и трём атомам V

Структура  $\text{V}_2\text{O}_5$  представлена искажёнными квадратными пирамидами  $[\text{VO}_5]$ , попеременно соединёнными рёбрами в зигзагообразные параллельные цепи (табл. 2.3). Пентаоксид ванадия имеет небольшую область нестехиометрии по отношению к кислороду (от  $\text{VO}_{2,5}$  до  $\text{VO}_{2,495}$ ), т.е. склонен обратимо терять кислород при нагревании [216].

Твердый  $\text{V}_2\text{O}_5$  представляет собой полупроводник n-типа, оптическая ширина запрещенной зоны составляет около 2,5 эВ [225, 237].

**Оксид ванадия  $\text{VO}_2$**  – полупроводник n-типа, скачкообразно изменяет свойства с полупроводниковых на металлические при температурах 67-70°С (электропроводность возрастает в 100 раз), при этом происходит изменение моноклинной структуры на структуру рутила (см. табл. 2.3). На температуру перехода полупроводник – металл влияет количество примесных катионов, что заметно проявляется при концентрациях больше 1 мол.% [237].

**Оксиды гомологического ряда  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ .** При температурах ниже 150 К  $\text{V}_3\text{O}_5$  является полупроводником, в интервале 150-180 К его электропроводность увеличивается на порядок, а выше 180 К для  $\text{V}_3\text{O}_5$  характерна металлическая

проводимость [238]. По данным [239]  $V_3O_5$  проявляет свойства полупроводника при температурах 130-300 К, является полупроводником n-типа. Для  $V_5O_9$  и  $V_6O_{11}$  переходы полупроводник – металл фиксируются при температурах  $-143$  и  $-96$  °С соответственно.

**Оксид ванадия  $V_2O_3$**  изменяет свойства с полупроводниковых на металлические при  $-110$  °С, что сопровождается переходом от моноклинной структуры к структуре корунда и резким увеличением электропроводности (в  $10^5$ - $10^6$  раз). При давлении порядка  $10^8$  Па «металлическая» проводимость  $V_2O_3$  наблюдается при температурах выше  $-110$  °С [237, 241].  $V_2O_3$  в интервале температур 1400-1700 К имеет область гомогенности: от  $V_{1-x}O_{1,5}$  с преобладанием вакансий ванадия до  $VO_{1,5+x}$  с междоузельными атомами кислорода. Концентрация дефектов при постоянном давлении кислорода растет с уменьшением температуры.

**Оксид ванадия VO** имеет структуру типа NaCl (см. табл. 2.3), широкую область гомогенности: от  $VO_{0,85}$  до  $VO_{1,25}$  [240, 241]. Основными дефектами структуры VO являются анионные и катионные вакансии. Параметр решетки увеличивается с ростом отношения O/V.

Электропроводность VO уменьшается, а энергия активации проводимости возрастает с увеличением содержания кислорода [237]. При определенном составе проводимость VO увеличивается с ростом температуры, то есть оксид проявляет полупроводниковые свойства.

#### 2.3.4. Оксиды свинца

Свинец образует два однородновалентных оксида – PbO и PbO<sub>2</sub> и два смешанновалентных оксида – Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [216]. Области их существования приведены на рис. 2.5.

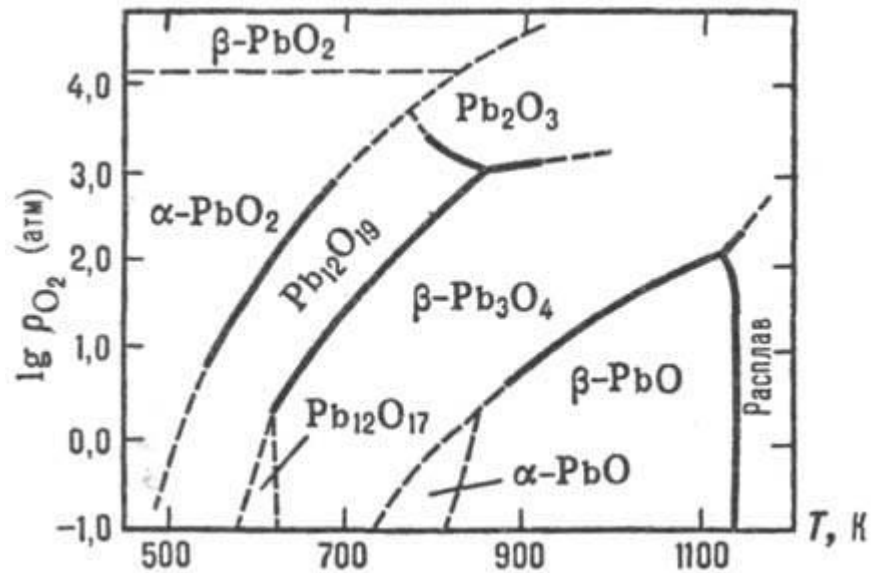


Рис. 2.5. Диаграмма «давление кислорода-температура» системы Pb-O<sub>2</sub> [232, 242]

**Оксид свинца PbO** существует в двух модификациях: низкотемпературной тетрагональной (красного цвета) –  $\alpha$ -PbO (глет) и высокотемпературной ромбической (желтой) –  $\beta$ -PbO (массикот). Для обеих модификаций наблюдается слоистая структура из тетрагональных пирамид [PbO<sub>4</sub>], в вершинах которых расположена пара электронов свинца [216]. Полиморфный переход  $\alpha$ -PbO-  $\beta$ -PbO осуществляется при температуре 489 °С. PbO термически устойчив ( $t_{\text{пл}}=886$  °С [243]), характеризуется полупроводниковыми свойствами, проявляя в зависимости от состава электронный или дырочный тип проводимости. Испаряется PbO конгруэнтно, в основном в виде Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Pb<sub>4</sub>O<sub>4</sub>,  $\lg P$  ( $\beta$ -PbO, Па) =  $13,71-13,86 \cdot 10^3/T$  (887-1151 К) [235].

**Оксид свинца Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pb<sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>)** существует в двух модификациях: кубической и моноклинной. В моноклинной форме атомы Pb<sup>II</sup>, окруженные 6 атомами кислорода, находятся между слоями из искаженных октаэдров [Pb<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>].

**Оксид свинца Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Pb<sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>)** имеет одну тетрагональную модификацию, состоящую из цепочек октаэдров [Pb<sup>IV</sup>O<sub>6</sub>], сочлененных ребрами. Цепочки связаны атомами Pb<sup>II</sup>, каждый из которых окружен 3 атомами кислорода, образующими пирамиду [216]. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на воздухе выше 550 °С разлагается до PbO;

уравнение температурной зависимости давления разложения  $\lg P_{O_2}$  (Па) = 15,0-8,70·10<sup>3</sup>/T [235].

**Оксид свинца PbO<sub>2</sub>** имеет ромбическую  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> и тетрагональную  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> модификации. Более устойчив  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, имеющий структуру рутила [216]; при атмосферном давлении он начинает разлагаться при 280 °С с выделением кислорода и последовательным образованием низших оксидов:



Таким образом, в условиях эксперимента для свинца характерна одна степень окисления +2 и стабильным оксидом является PbO.

#### **2.4. Синтез гетероструктур Me (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni,Co,V)/InP (GaAs), композиции оксидов (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO, NiO+PbO)/InP и nanoостровковых структур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ InP**

Целый ряд факторов определяет выбор конкретного метода синтеза исследуемых гетероструктур: природа и состав хемостимуляторов, заданная толщина наносимого слоя, состояние поверхности и температура подложки, степень воздействия на подложку, возможность взаимодействия хемостимулятора с полупроводником в процессе нанесения и т.д. [244].

В качестве основного метода формирования гетероструктур Me/InP (GaAs), MeO/InP (GaAs) (Me = Ni,Co,V), композиция оксидов металлов/InP (Me = Ni,V,Pb) был выбран метод магнетронного распыления вследствие ряда преимуществ по сравнению с вакуумно-термическим испарением [245]: возможность получения на поверхности полупроводника наноразмерных слоев тугоплавких металлов и их оксидов (при введении в газоразрядную плазму кислорода), которые практически невозможно получить термическим испарением в вакууме; сохранение стехиометрического состава слоев при распылении многокомпонентных сплавов; однородность покрытий по толщине; высокая адгезия, чистота слоев, строгий контроль скорости осаждения.

### 2.4.1. Магнетронное распыление

Характерная черта ионно-плазменных методов синтеза тонких слоев сложного состава – образование химических соединений в состояниях, далеких от термодинамического равновесия [246, 247]. Основными факторами, определяющими воспроизводимость процесса нанесения слоев на подложку, являются напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени и удельная мощность, величина индукции магнитного поля, рабочее давление [248-252].

Магнетронное распыление как метод нанесения слоев хемостимуляторов на поверхности InP и GaAs позволяет формировать высокоэнергетическую границу раздела хемостимулятор/полупроводник, что в процессах хемостимулированного оксидирования проявляется образованием большого числа активных центров, на которых начинается взаимодействие хемостимулятора и подложки. Можно считать, что вся граница раздела представляет собой протяжённый активный центр с уже сформированными связями хемостимулятор-полупроводник. При таком способе формирования исследуемых гетероструктур наиболее ярко проявляется активность хемостимуляторов, способных к каталитическому взаимодействию с полупроводником в процессе оксидирования. Появление новых активных центров, иной природы и более активных, в процессе создания интерфейса задает развитие процесса хемостимулированного оксидирования по типу каталитического взаимодействия хемостимулятора с полупроводником.

В использованной в данной работе модернизированной установке УВН-2М катод из распыляемого материала (содержание основного вещества V – 99,8%, Ni – 99,35%, Co – 99,8%, и Pb – 98,70%) помещался в тигель, выполненный из немагнитного тугоплавкого материала (тантал). Анод с развитой поверхностью был изготовлен из графита. Процесс напыления металлов на  $A^{III}B^V$  происходил в камере, вакуумированной до давления  $2 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст ( $266 \cdot 10^{-5}$  Па). Стационарное давление аргона составляло  $1,2 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст ( $160 \cdot 10^{-3}$  Па). В случае напыления оксидов запуск установки происходил в атмосфере аргона, а потом осуществлялся переход к режиму магнетронного разряда в атмосфере кислорода при его давлении  $10^{-3}$

мм.рт.ст ( $133 \cdot 10^{-3}$  Па). Напыление происходило в режимах, приведённых в таблице 2.4.

Таблица 2.4

**Режимы напыления и толщины нанесенных слоев**

Гетероструктура	Режим напыления	Скорость напыления, нм/мин	Толщина слоя, нм
<b>Ni/GaAs</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,2 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 550 \text{ B}$	8	50±1
<b>Co/GaAs</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,2 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 550 \text{ B}$	8	50±1
<b>NiO/GaAs</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,5 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 400 \text{ B}$	5	25±1, 40±1
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /GaAs</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,5 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 500 \text{ B}$	6	25±1, 70±1
<b>V/ GaAs</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,8 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 400 \text{ B}$	10	25±1, 50±1
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ GaAs</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,4 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 500 \text{ B}$	6	15±1, 25±1
<b>V/InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,8 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 400 \text{ B}$	10	15±1, 25±1
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,4 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 500 \text{ B}$	6	15±1, 25±1
<b>Co /InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 1 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 500 \text{ B}$	8	80±1
<b>Ni /InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 1 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 500 \text{ B}$	8	80±1
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,5 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 600 \text{ B}$	5	80±1
<b>NiO/InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,5 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 390 \text{ B}$	6	30±1
<b>PbO/InP</b>	$I_{\text{раз.}} = 0,3 \text{ A}, U_{\text{раз.}} = 430 \text{ B}$	2,5	29±1

Для некоторых металлов и оксидов металлов формировали гетероструктуры с разной толщиной напыленного слоя с тем, чтобы выяснить влияние толщины нанесенного на поверхность полупроводника слоя хемостимулятора на закономерности оксидирования InP и GaAs.

Гетероструктуры (PbO+NiO)/InP и (PbO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/InP различного состава получали из составных мишеней при следующих режимах (табл.2.5).



## Режимы напыления и толщины слоев композиций хемостимуляторов

Гетероструктура	Состав мол. %	Параметры напыления	Скорость напыления, нм/мин	Толщина, нм
<b>(PbO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/InP</b>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10% PbO-90%	I <sub>Паз.</sub> =0,6 А, U <sub>Паз.</sub> =460 В	12,4	32±1
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30% PbO-70%		12,4	31±1
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40% PbO-60%		12,4	33±1
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -44% PbO-56%		12,4	31±1
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -60% PbO-40%		12,4	32±1
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -65% PbO-35%		12,4	32±1
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -75% PbO-25%		12,4	33±1
<b>(PbO+NiO)/InP</b>	PbO-12% NiO-88%	I <sub>Паз.</sub> =0,25 А, U <sub>Паз.</sub> =440 В	2	31±1
	PbO-32% NiO-68%		2	32±1
	PbO-40% NiO-60%		2	30±1
	PbO-52% NiO-48%		2	31±1
	PbO-68% NiO-32%		2	31±1
	PbO-86% NiO-14%		2	30±1

Состав мишеней подбирался экспериментально. При этом учитывалось соотношение площадей и коэффициентов распыления (скоростей распыления) никеля,

свинца и ванадия, а также разница в давлениях насыщенных паров над поверхностью металлов для ванадия и свинца [235]. Расстояние от мишени до подложки во всех случаях составляло 10 см.

Состав напыленных слоев индивидуальных хемостимуляторов контролировали методами РФА (Thermo-scientific ARL X'tra) и ИК спектроскопии (FT-IR спектрометр ИнфраЛИОМ ФТ-02 фирмы «Люмекс»), а композиций оксидов на поверхности InP – методом локального рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном рентгеновском микроанализаторе JXA-840.

Толщина оксидных слоев измерялась на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 (точность  $\pm 1$  нм), а также на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891». Для измерения толщины напылённого металла (в нанометровом диапазоне) использовали экстраполяцию графика зависимости толщины слоя от времени магнетронного напыления при постоянной скорости роста слоя металла на поверхности полупроводника. Её рассчитывали по значениям толщин слоев, которые можно точно измерить на интерференционном микроскопе МИИ-4. Контроль определения толщины проводили по сколам гетероструктур Me/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (растровый электронный микроскоп «JEOL» JSM-6380LV).

#### 2.4.2. Вакуумно-термическое испарение

Ряд гетероструктур Me/GaAs формировался методом вакуумно-термического испарения. Простота и универсальность данного метода объясняют его широкое применение. В отличие от магнетронного распыления метод вакуумно-термического испарения не позволяет напылять тугоплавкие материалы, не обеспечивает достаточной воспроизводимости свойств напыляемых слоев сложного состава. Однако величина энергии осаждаемых атомов в случае вакуумно-термического испарения оказывается на порядок меньше (приблизительно 0,1 эВ), что делает его менее «жестким» методом формирования исследуемых структур по сравнению с магнетронным распылением. Существенное различие рассматриваемых методов нанесения хемостимуляторов по степени воздействия на подложку

будет сказываться при термическом оксидировании формируемых гетероструктур, и позволит проследить влияние метода создания Me/GaAs на состав и свойства синтезируемых оксидных пленок.

Вакуумно-термическое напыление никеля и кобальта на арсенид галлия проводили на вакуумном универсальном посту ВУП-5 при остаточном давлении в вакуумной системе  $0,36 \times 10^{-3}$  Па. На вольфрамовый нагреватель помещали навески порошков металлов, масса которых соответствовала формированию слоя металла заданной толщины (50 нм для обоих металлов). Для никеля масса равна 0,00450 г, для кобальта – 0,08520 г. Напыление осуществляли до полного испарения металла. Толщину контролировали по сколам методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380 LV).

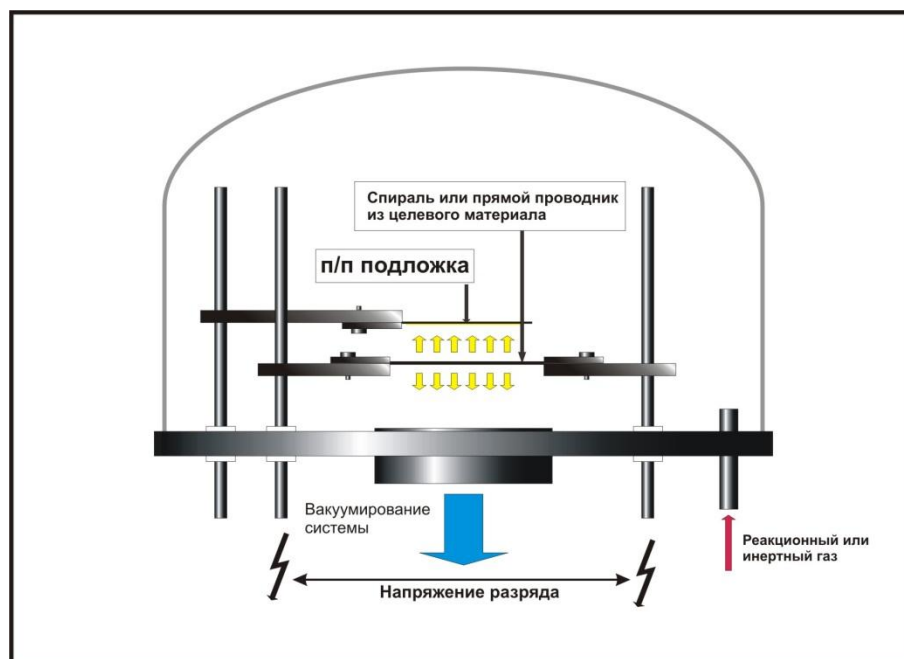
### 2.4.3. Электровзрыв проводника

Электрический взрыв проводников при нагреве выше температуры плавления с большой скоростью за счет пропускания тока большой плотности ( $j \geq 10^6$  А/см<sup>2</sup>) является одним из методов синтеза нанопорошков [253-256]. Характеристики порошков, прежде всего средний размер частиц, определяются рядом параметров: диаметр взрывающегося проводника; относительный перегрев металла  $E/E_c$  ( $E$  – энергия, введенная в проводник,  $E_c$  – энергия сублимации металла); давление газовой атмосферы; величина энергии, выделившейся в дуговом разряде [257-266]. Далекие от равновесия условия электровзрывного синтеза приводят к избыточной свободной энергии нанопорошков и их высокой активности в различных химических процессах [55, 56].

Метод электрического взрыва проводника был выбран для формирования островков хемостимулятора на поверхности полупроводника в силу его простоты, экспрессности, возможности достаточно гибко регулировать параметры процесса и, как следствие, характеристики получаемых структур. Сформированные наноразмерные островки хемостимулятора могут выступать в качестве активных центров в процессах термооксидирования [267].

Так как наибольший хемостимулирующий эффект при окислении  $A^{III}B^V$  со сплошными слоями d-металлов и их оксидов был выявлен для соединений ванадия на InP [268-270], то в дальнейшем проводилось формирование островков  $V_2O_5$  на фосфиде индия.

Электровзрыв проволоки ванадия (чистота 99,99%, диаметр 0,5 мм) осуществляли в модифицированном вакуумном универсальном посту (ВУП) Shimadzu. Ванадиевая проволока закреплялась между электродами, к которым подводились силовые цепи для создания высоковольтного разряда на распыляемом проводнике. На электроды подавали разность потенциалов в 110 В. Над взрывающейся проволокой располагались предварительно подготовленные пластины InP, площадь поверхности которых составляла порядка  $1 \text{ см}^2$ . Схема рабочей камеры представлена на рисунке 2.6.



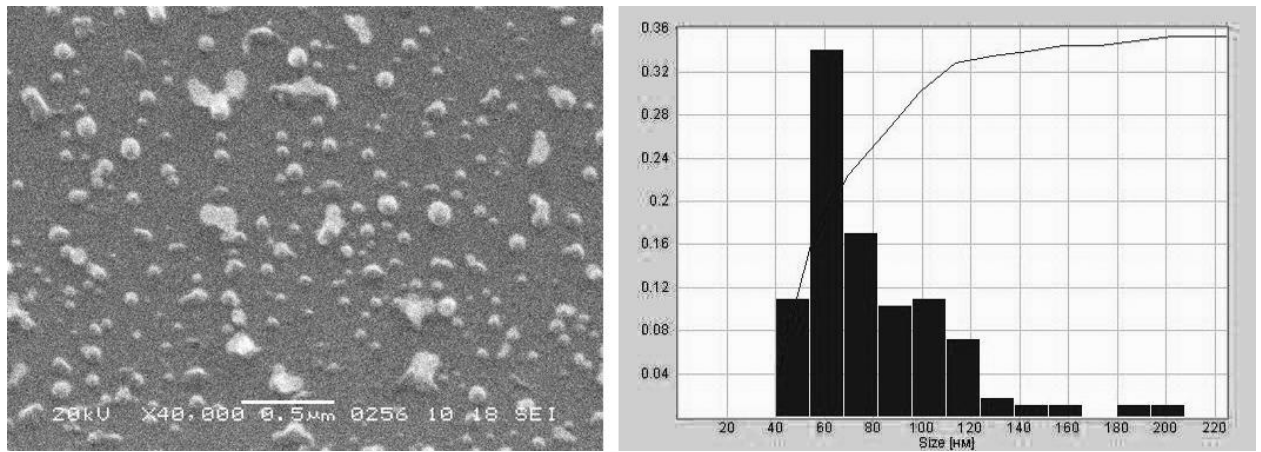
**Рис. 2.6.** Схема ВУП для электровзрывного синтеза островковых структур  $V_2O_5/InP$

В зависимости от целей эксперимент осуществляли либо при атмосферном давлении, либо создавалось разрежение до 1,333 Па. Однако кислорода было достаточно для образования высшего оксида ванадия  $V_2O_5$ , так что на поверхность фосфида индия осаждались островки  $V_2O_5$  с примесью металлического V, кото-

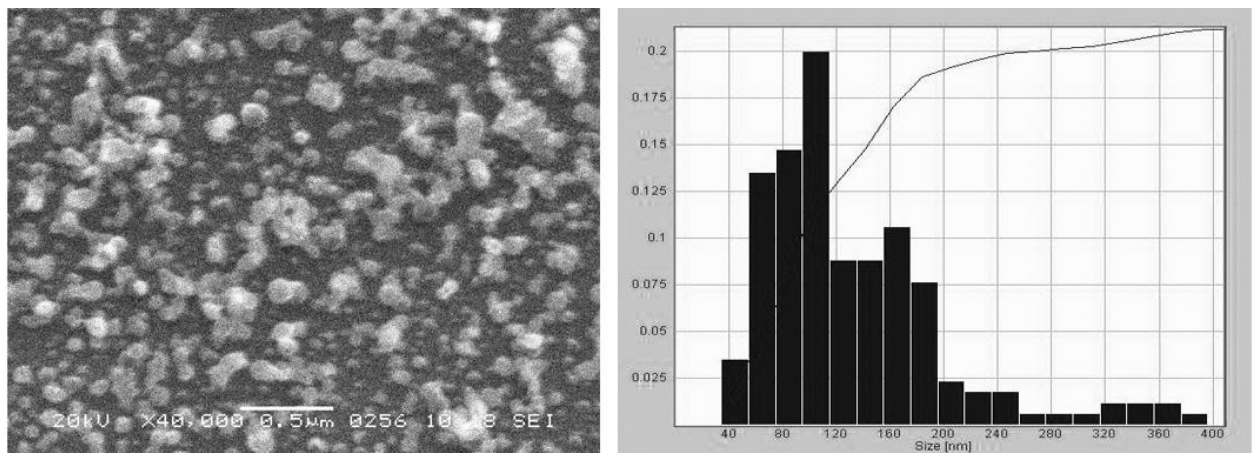
рый в процессе термоокисидирования сформированных структур быстро переходит в оксидные формы (данные рентгенофазового анализа [267]), как и в случае сплошных слоев ванадия на поверхности полупроводника [268, 269]. Поскольку при атмосферном давлении в системе на поверхности полупроводника в процессе электровзрыва в большом количестве формируются агломерированные объекты, nanoостровковые структуры впоследствии синтезировали при пониженном давлении.

Средний диаметр полученных островков, их концентрацию и характер распределения на поверхности полупроводника определяли методами растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6380 LV) и сканирующей туннельной микроскопии (комплекс нанотехнологического оборудования «УМКА»).

Варьируемыми параметрами, влияющими на концентрацию наносимых островков и их латеральный размер, являлись в данном эксперименте расстояние между распыляемым проводником и полупроводниковой подложкой и длина ванадиевой проволоки. Расстояние между взрываемым проводником и подложкой составляло 15, 20 и 25 мм (длина ванадиевой проволоки 35 мм.). Для расстояния в 15 мм (см. рис. 2.7, а) концентрация островков составляет около  $6 \text{ мкм}^{-2}$ , диаметр островков колеблется в пределах от 40 нм до 140 нм (средний диаметр большинства островков около 60 нм). При увеличении расстояния до 20 мм (см. рис. 2.7, б) концентрация островков составляет около  $24 \text{ мкм}^{-2}$ , средний диаметр - около 100 нм (большая часть островков агломерирована). Для расстояния 25 мм концентрация островков около  $3 \cdot 10^{-1} \text{ мкм}^{-2}$ , а средний диаметр увеличивается до 450 нм, что, возможно, связано с укрупнением частиц диспергированной проволоки в процессе переноса до осаждения на подложку.



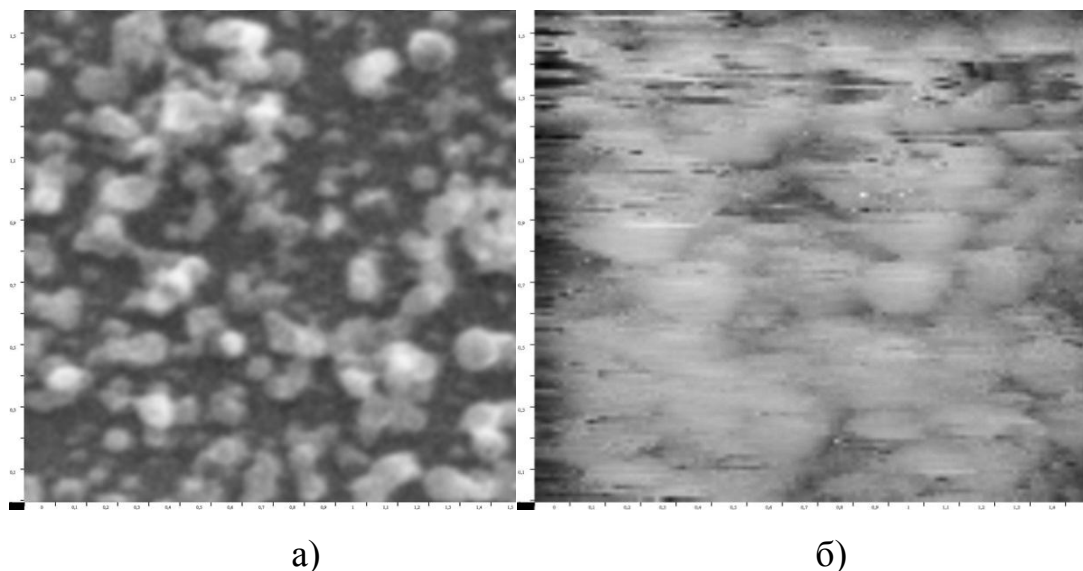
а)



б)

**Рис. 2.7.** Микрофотография наноостровковой структуры и гистограмма распределения по диаметру островков (ванадиевая проволока, расстояние между источником и подложкой: *a* – 15 мм; *б* – 20 мм)

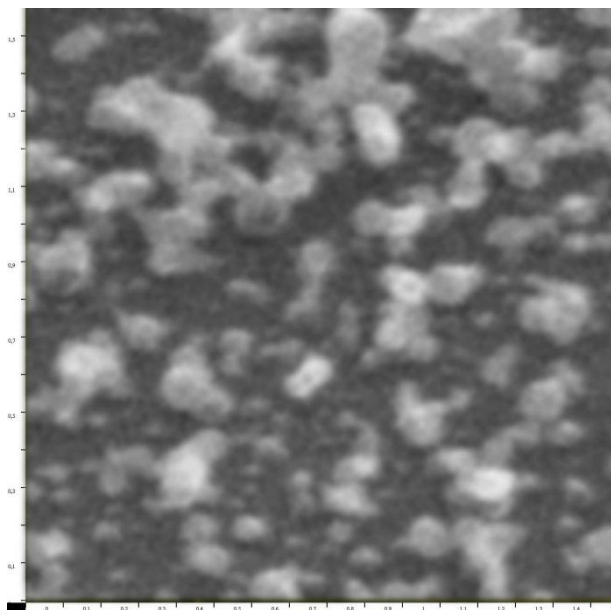
Величина энергии, выделяющейся в момент взрыва проводника, приходящейся на единицу длины проводника, оказывает влияние на размер и концентрацию островков; она зависит от длины ванадиевой проволоки. При уменьшении длины взрывающейся проволоки уменьшается средний размер островков, концентрация увеличивается, и они достаточно сильно агломерированы (см. рис. 2.8).



**Рис. 2.8.** СТМ-изображения поверхности островковых структур  $V_2O_5/InP$ , полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 20 мм (а) и 30 мм (б); концентрация островков  $\sim 32 \text{ мкм}^{-2}$  и  $\sim 24 \text{ мкм}^{-2}$  соответственно (размер области сканирования  $1,5 \times 1,5 \text{ мкм}$ )

Варьированием длины взрываемого проводника и расстояния между ним и подложкой были получены образцы с концентрациями островков от  $0,3 \text{ мкм}^{-2}$  до  $32 \text{ мкм}^{-2}$ .

Комбинированием всех рассмотренных выше параметров были выбраны оптимальные режимы и соответствующие им характеристики получаемых островков: поверхностная концентрация порядка  $10\text{-}20 \text{ мкм}^{-2}$ , латеральные размеры  $80\text{-}150 \text{ нм}$  (см. рис. 2.9), при которых прирост толщины оксидных пленок наибольший по сравнению с собственным термоокислением  $InP$ . Этим параметрам соответствовали расстояние между источником и подложкой  $25 \text{ мм}$  и длина взрываемого проводника –  $30 \text{ мм}$ . Как и в случае сплошных слоёв хемостимулятора, состав полученных образцов контролировался методом РФА (Thermo-scientific ARL X'tra).

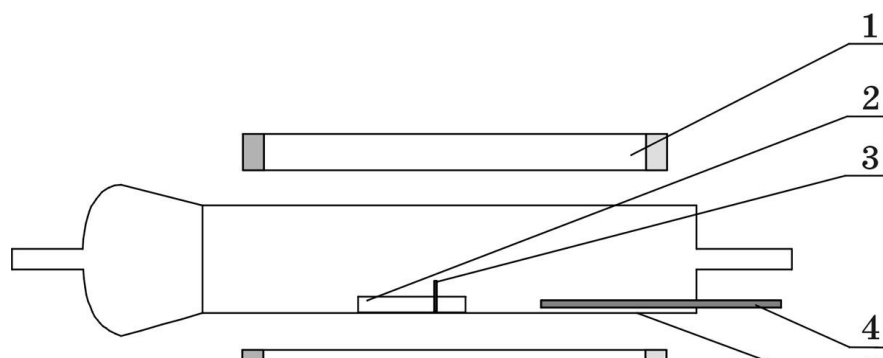


**Рис. 2.9.** СТМ-изображение поверхности nanoостровковых структур, полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 30 мм при расстоянии до подложки 25 мм (размер сканов 1,5 x 1,5 мкм)

## **2.5. Термическое оксидирование образцов и методика обработки результатов**

Оксидирование всех исследуемых образцов осуществляли в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры  $\pm 1$  °С (ОВЕН ТРМ-10) (рис. 2.10) в токе кислорода (скорость подачи 30 л/ч). Для каждой температуры использовали отдельный образец, процесс проводился по методике с доокислением, заключающейся в определении толщины пленок через фиксированные промежутки времени и последующем термооксидировании, пока суммарное время процесса не достигало максимального значения (как правило, 100 минут). Такая методика позволяет стандартизировать условия процесса в пределах одной изотермы и избежать возможных неконтролируемых погрешностей, связанных с влиянием различных подложек. Толщину выращенных сложнооксидных пленок измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 (точность  $\pm 1$  нм), а также на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891». Для каждого образца проводили по три измерения, значения которых усредняли.





**Рис. 2.10.** Схема установки для термического окисления исследуемых гетероструктур: 1 – печь резистивного нагрева, 2 – кварцевый держатель для закрепления образца, 3 – окислируемый образец, 4 – термопара, 5 – кварцевый реактор

Режимы окислирования образцов приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7

**Режимы окислирования исследуемых образцов**

Образец	Режим окислирования	
	Температурный интервал, °С *	Временной интервал, мин.
<b>Ni(вт)/GaAs</b>	450—530	5—50
<b>Ni(м)/GaAs</b>	470—570	1—160
<b>Co(вт)/GaAs</b>	480—560	10—100
<b>Co(м)/GaAs</b>	520—580	5—105
<b>NiO/GaAs</b>	450—540	10—100
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs</b>	470—550	5—100
<b>V/GaAs</b>	430—510	1—60
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GaAs</b>	430—510	5—60
<b>V/InP</b>	510—590	5—60
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP</b>	510—590	5—60
<b>Co /InP</b>	510—590	5—100
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/InP</b>	510—590	5—100
<b>NiO/InP</b>	510—590	5—70
<b>PbO/InP</b>	400—550	5—70
<b>(PbO+NiO)/InP</b>	400—550	5—70
<b>(PbO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/InP</b>	400—550	5—70
<b>Наноостровковая структура V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP</b>	400—550	1—60

\* — шаг по температуре составлял 10 - 20° С

Температурный интервал окислирования выбирали с таким расчетом, чтобы во временном интервале эксперимента успевали сформироваться регулярные ок-

сидные пленки, толщина которых поддается эллипсометрическому измерению; сверху он ограничивался температурой диссоциации подложки.

Кинетика термического оксидирования полупроводников типа  $A^{III}B^V$  в широком температурно-временном интервале может быть описана универсальным формально-кинетическим уравнением [271]:

$$d = (k \cdot \tau)^n, \quad (2.8)$$

где  $d$  – толщина оксидной пленки, нм;  $\tau$  – время оксидирования, мин;  $k$  – константа скорости процесса,  $\text{нм}^{1/n} \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $n$  – формально-кинетический параметр.

Показатель  $n$  может изменяться в широком интервале значений, что позволяет рассматривать, помимо линейных и параболических зависимостей, процессы с  $n < 0,5$ , где определяющей является реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе, а также и с  $n > 1$ , когда транзитные взаимодействия осуществляются на внутренней и внешней границах раздела, а также в объеме пленки [215, 272]. В пределах одного механизма процесса проводили усреднение по  $n$ , затем определяли величину  $\ln k_{\text{ср}}$  для каждой из температур (в случае изломов на кинетических кривых – для каждого этапа оксидирования). Величину эффективной энергии активации (ЭЭА) определяли из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости процесса  $\ln k_{\text{ср}} = f(10^3/RT)$  на данном этапе. Совместное рассмотрение кинетических параметров  $n$  и ЭЭА позволяет получить информацию о характере определяющего процесса и его лимитирующей стадии, проследить динамику их изменения для разных этапов процесса, а также различных подложек и хемостимуляторов.

На этапе оксидирования островковых структур  $V_2O_5/\text{InP}$  до 10 минут процесса расчёт ЭЭА проводился по изохронным сечениям [273]. Для ряда температур определяли толщины плёнок, выросших за одинаковое время, а затем для изохрон строили зависимости  $\lg d = f(10^3/T)$ , на основании которых рассчитывали значения ЭЭА.

Для процессов оксидирования гетероструктур  $(\text{PbO}+\text{NiO})/\text{InP}$  и  $(\text{PbO}+\text{V}_2\text{O}_5)/\text{InP}$  ЭЭА были рассчитаны как с использованием степенного уравнения (2.8), так и уравнения Крегера-Циглера, описывающего кинетику взаимодей-

ствия активных реагентов на границе раздела фаз, лимитируемого объемной диффузией [271,274, 275]:

$$\partial x / \partial \tau = k / x \cdot \tau, \quad (2.9)$$

где  $x$  – прирост толщины пленки (нм);  $t$  – время оксидирования (мин.);  $k$  – константа скорости процесса, нм<sup>2</sup>.

Использование модельного уравнения Крегера-Циглера для описания процессов оксидирования полупроводника с магнетронно нанесенной на поверхность композицией оксидов металлов ( $Me = Ni, V, Pb$ ) представляется необходимым, поскольку магнетронное распыление осуществляется в неравновесных условиях и приводит к формированию активного интерфейса композиция хемостимуляторов/полупроводник, на котором химические превращения осуществляются между компонентами в активном состоянии [219, 271].

К тому же уравнение Крегера-Циглера является «однопараметрическим», что позволяет с большей точностью при обработке экспериментальных результатов привести величины к одной размерности для последующего определения ЭЭА, которую рассчитывали из аррениусовской зависимости константы скорости уравнений на основании экспериментальных данных.

Относительный прирост толщины пленки в процессе хемостимулированного оксидирования  $a$  по сравнению с собственным оксидированием полупроводника рассчитывали по формуле

$$a = \frac{\Delta d_{\text{MexOy/InP}} - \Delta d_{\text{InP}}}{\Delta d_{\text{InP}}} \cdot 100\% \quad (2.10),$$

где  $\Delta d_{\text{MexOy/InP}}$  – изменение толщины оксидной плёнки при оксидировании гетероструктур с нанесённым слоем хемостимулятора либо их композиции за вычетом толщины последнего, а  $\Delta d_{\text{InP}}$  – изменение толщины оксидной плёнки при собственном оксидировании фосфида индия.

Доверительный интервал при построении кинетических кривых рассчитывался с использованием распределения Стьюдента по выражению  $\bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$ ,

где  $s$  – стандартное отклонение выборочной совокупности из  $n$  обрабатываемых величин [276, 277].

Для количественного описания нелинейных эффектов при использовании композиции хемостимуляторов переменного состава (оксидирование гетероструктур (PbO+NiO)/InP и (PbO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/InP) был применен расчет относительных интегральных величин [278]. Относительная интегральная толщина  $d^R$  представляет собой разность между толщиной  $d$  оксидного слоя на поверхности InP, реально достигаемой под воздействием композиции оксидов, и ожидаемой в предположении их независимого параллельного воздействия. Эта характеристика была введена для интерпретации процессов хемостимулированного оксидирования A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> при введении композиции хемостимуляторов через газовую фазу [279-281] и позволяет количественно охарактеризовать нелинейные эффекты изменения толщин пленок:

$$d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - [x_1 d_1^0(x, \tau) + x_2 d_2^0(x, \tau)], \quad (2.11),$$

где  $d_1^0$  и  $d_2^0$  – толщина, достигаемая при индивидуальном воздействии хемостимуляторов 1 и 2;  $x_1$  и  $x_2$  – содержание компонентов в композиции хемостимуляторов в мольных долях ( $x_1 + x_2 = 1$ ).

Исследование эволюции рассматриваемых гетероструктур на A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в процессе оксидирования предполагает системный анализ кинетических данных и результатов комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования с учетом установленных закономерностей для ранее исследованных систем на основе современных представлений неорганической химии и катализа. Рассмотрение совокупности всех данных позволяет установить механизм процессов хемостимулированного оксидирования и характер действия индивидуального хемостимулятора либо их композиции с выявлением возможных нелинейных эффектов.

## 2.6. Лазерная и спектральная эллипсометрия как метод определения оптических свойств оксидных пленок и измерения их толщины

Эллипсометрия является эффективным аналитическим методом для исследования оптических свойств тонкоплёночных материалов, морфологии поверхности и толщин слоёв. Важнейшая особенность эллипсометрии – это бесконтактный, неразрушающий характер исследований, которые можно проводить в широком интервале температур, в условиях агрессивной среды, а также непосредственно в процессе синтеза сверхтонких слоев на поверхности исследуемого вещества [282 – 284].

Поскольку эллипсометрические измерения не являются прямыми, для их интерпретации необходимо проводить моделирование исследуемых гетероструктур с последующим численным решением обратной задачи. При исследовании сложнооксидных пленок на  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  задача усложняется (может наблюдаться градиентное распределение оптических свойств по толщине пленки, наличие областей спектра с большим поглощением) и проблема разработки адекватных оптических моделей выступает на первый план в эллипсометрическом эксперименте.

Экспресс-контроль толщины растущих пленок проводили на одноволновом лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 с длиной волны 632,8 нм (погрешность определения углов поворота поляризатора, анализатора и плеч прибора  $\pm 1^\circ$ , погрешность измерения толщины пленки  $\pm 1$  нм) по три раза на каждом образце и полученные результаты усредняли. Для интерпретации результатов эллипсометрических измерений использовали однослойную модель «внешняя среда – пленка – подложка» с резкими границами раздела между средами [285]. Спектры эллипсометрических параметров такой модели зависят от комплексных показателей преломления подложки  $N_s(\lambda) = n_s(\lambda) - ik_s(\lambda)$  и плёнки  $N_f(\lambda) = n_f(\lambda) - ik_f(\lambda)$ , а также от толщины плёнки  $d$ :

$$\operatorname{tg}\Psi(\lambda)e^{i\Delta(\lambda)} = F[N_s(\lambda), N_f(\lambda), \frac{d}{\lambda}] \quad (2.12)$$

Для установления границ адекватности экспресс-контроля на лазерном эллипсометре, разработки методологии проверки и уточнения полученных данных и анализа оптических свойств оксидные пленки на полупроводниковых подложках (с учетом всех используемых методов формирования) были исследованы на спектральном эллипсометре «Эллипс-1891» [286], работающем по статической схеме в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм. Точность измерения эллипсометрических параметров  $\delta\Psi=0.05^\circ$  и  $\delta\Delta=0.1^\circ$ . Размер зондирующего пятна на образце составлял  $3 \times 6 \text{ mm}^2$ . При повторных измерениях некоторых образцов была установлена воспроизводимость эллипсометрических параметров в пределах  $0.1 - 0.2^\circ$ .

Для интерпретации измеренных эллипсометрических спектров выбиралась та или иная модель [287, 288] и определялись параметры этой модели  $p_i$  путём минимизации целевой функции вида:

$$S(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_i \left( \frac{(\Psi_{ie} - \Psi_{ic})^2}{(\delta\Psi)^2} + \frac{(\Delta_{ie} - \Delta_{ic})^2}{(\delta\Delta)^2} \right), \quad (2.13)$$

где  $\Psi_{ie}$ ,  $\Psi_{ic}$ ,  $\Delta_{ie}$ ,  $\Delta_{ic}$  – экспериментальные и расчётные значения эллипсометрических параметров,  $\delta\Psi$  и  $\delta\Delta$  – нормировочные множители; суммирование ведётся по всем длинам волн диапазона. Минимальное достигнутое значение целевой функции является критерием адекватности рассматриваемой оптической модели реальной исследуемой структуре. Если в рамках заданной модели не удавалось добиться приемлемого минимума целевой функции, то проводилось усложнение модели и снова минимизировалась целевая функция.

Для описания экспериментальных результатов был использован ряд моделей:

### *1. Модель Коши*

Для непоглощающих или слабо поглощающих слоёв дисперсия показателя преломления может быть описана формулой Коши:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}, \quad (2.14),$$

где  $n_0$ ,  $A$ ,  $B$  – некоторые неизвестные константы, подлежащие определению. Если в диапазон исследования попадает край полосы поглощения, аналогично можно описать и дисперсию показателя поглощения:

$$k(\lambda) = \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4}, \quad (2.15)$$

Таким образом, подгоночными параметрами являются коэффициенты  $n_0$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и толщина слоя  $d$ .

### *2. Модель гетерогенной среды.*

Оптические свойства плёнки описываются как свойства диэлектрической среды, дисперсия  $n(\lambda)$  которой выражается формулой Коши, с инородными металлическими включениями. Определению подлежат коэффициенты  $n_0$ ,  $A$ ,  $B$ , а также объёмное содержание включений  $q$  и толщина плёнки  $d$ .

### *3. Модель плёнки с неизвестными оптическими константами*

В рамках данной модели оптические постоянные плёнки  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  считаются неизвестными параметрами; они рассчитываются последовательно для каждой длины волны путём решения уравнения (2.12) при заданном значении толщины  $d$ .

### *4. Модель модифицированной подложки.*

Уравнение (2.12) решается относительно комплексного показателя преломления подложки, который рассчитывается как функция длины волны  $N_s(\lambda)$ . При этом предполагаются известными оптические спектры плёнки  $N_f(\lambda)$ , а также её толщина  $d$ .

Было установлено, что плёнки, полученные оксидированием фосфида индия с магнетронно нанесенным слоем оксида-хемостимулятора либо их композицией, являются слабопоглощающими (показатель поглощения  $k$  лежит в интервале 0.02-0.1), которые в области длин волн 400-900 нм хорошо описываются классической моделью Коши с нормальным законом дисперсии и, следовательно, имеют резкие границы. Слабое поглощение в видимой области можно интерпретировать малым содержанием индия в рамках модели гетерогенной среды (содержание индия составляет 0.3% – 1%, см. ниже).

Хорошая степень совпадения экспериментальных спектров эллипсометрических параметров с рассчитанными в длинноволновой области подтверждает применимость однослойной модели с резкими границами и позволяет с достаточно высокой точностью и достоверностью определять толщины пленок. Ответ на вопрос о том, в какой степени слабое поглощение может влиять на результаты определения толщин плёнок при их экспресс-анализе методом одноволновой эллипсометрии, получили следующим образом. Было проведено моделирование в рамках однослойной структуры для длины волны  $\lambda = 632.8$  нм. Сначала для такой структуры рассчитывались эллипсометрические углы с учётом поглощения в плёнке, затем по этим углам определяли толщину, предполагая слой непоглощающим. Игнорирование поглощения приводит к ошибкам определения толщины, значения которых приведены в таблице 2.8 в зависимости от величины показателя поглощения.

Таблица 2.8

**Влияние оптического поглощения на точность определения толщин плёнок при их экспресс-анализе**

Показатель поглощения $k$	Погрешность определения толщины $\delta d$ , нм		
	$d = 30$ нм	$d = 50$ нм	$d = 70$ нм
0	0	0	0
0.04	-0.4	-1.5	-2.5
0.08	-0.8	-2.2	-4.8
0.12	-1.1	-3.3	-6.9
0.16	-1.3	-4.2	-8.8
0.20	-1.5	-5.0	-10.1

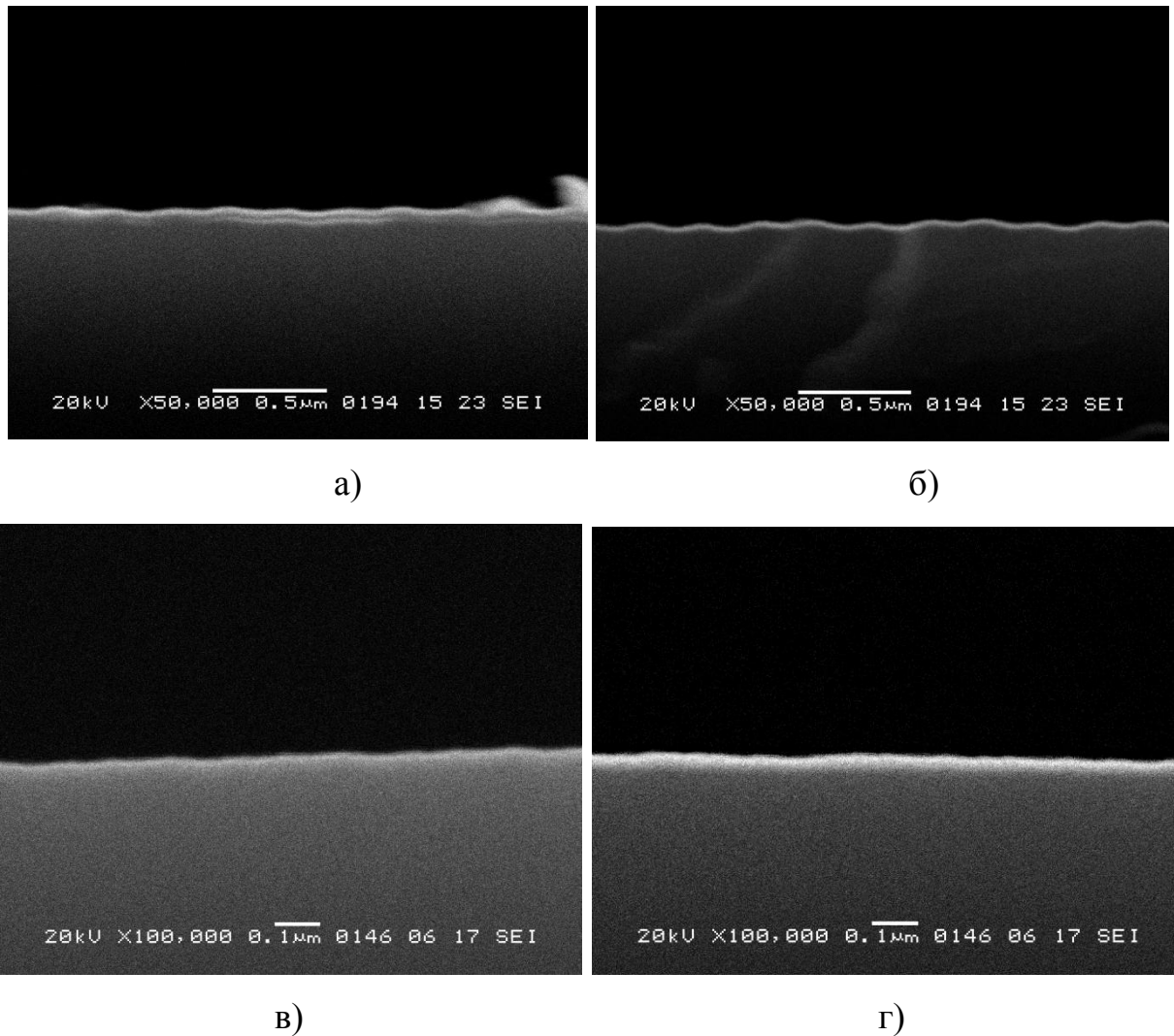
Моделирование проводилось для показателя преломления плёнки  $n = 2$  и различных значений толщин  $d = 30, 50$  и  $70$  нм. Отрицательное значение погрешности  $\delta d$  означает, что игнорирование поглощения приводит к заниженным результатам при определении толщины, по крайней мере, для рассмотренных в данном примере типичных значений толщин. Величина поглощения  $k$  исследуемых в



работе пленок находится в интервале 0,01-0,08 и максимальная погрешность определения толщины (занижение толщины), наиболее характерная для толстых пленок, не превышает в нашем случае 4-5 нм. Таким образом, экспресс-диагностика толщин пленок на лазерном эллипсомере вполне правомерно использовалась в исследуемых процессах хемотростимулированного оксидирования.

Для пленок, сформированных оксидированием nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  (электровзрыв ванадиевой проволоки), приемлемого совпадения расчетных и экспериментальных спектров в средней части спектрального диапазона ( $500 < \lambda < 900$  нм) удастся добиться при применении модели Коши, в некоторых случаях с введением пика Лоренца [287]. Экспресс-диагностика этих образцов в целом дает адекватные результаты, однако, поскольку такие пленки характеризуются большей величиной поглощения во всем исследуемом спектральном диапазоне, для окончательной корректировки результатов необходимы данные спектральной эллисометрии. Спектральная эллисометрия позволила подтвердить, что значение длины волны лазерного эллипсометра находится в интервале длин волн, в котором пленки характеризуются слабым поглощением, и модель Коши применима в измерениях их толщины, а значения толщин, определенных лазерной и спектральной эллисометрией, достаточно хорошо коррелируют между собой.

Результаты эллисометрических измерений толщин нанесенных слоёв хемотростимуляторов были подтверждены фотографиями сколов исходных гетероструктур (см. рис. 2.11), снятых на растровом электронном микроскопе «JEOL» JSM-6380LV. Видно, что до начала оксидирования слой хемотростимулятора имеет резкие границы с подложкой и с внешней средой, а его толщина соответствует значениям эллисометрической экспресс-диагностики. Таким образом, результаты РЭМ, как прямого метода измерения толщины, являются еще одним доказательством применимости в данном эксперименте однослойной эллисометрической модели расчёта.



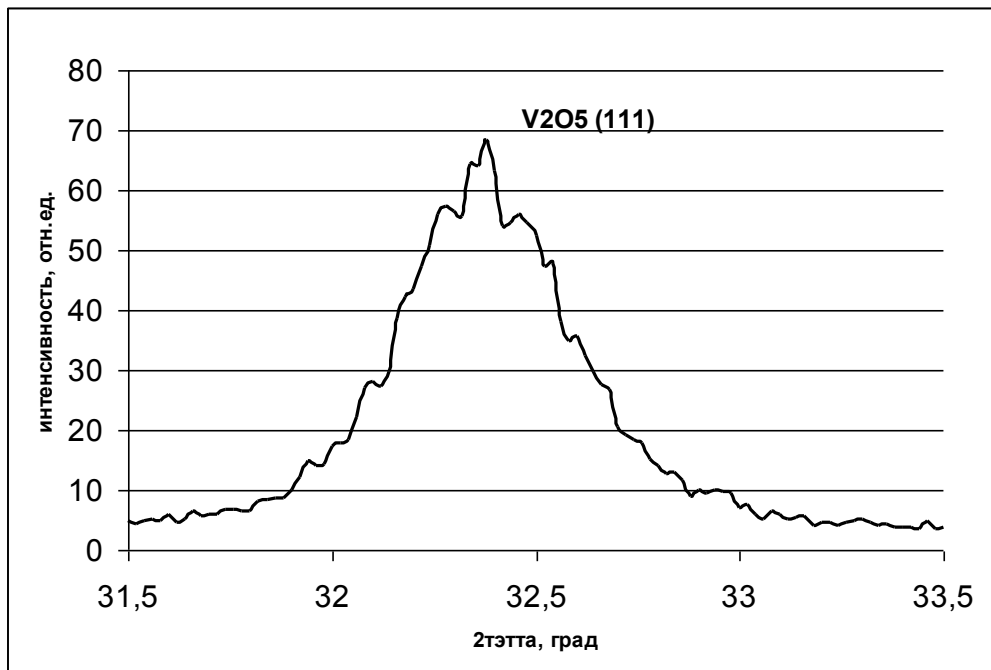
**Рис. 2.11.** РЭМ-профиль гетероструктур:  $V_2O_5(15 \text{ нм})/\text{GaAs}$  (а),  $V(15 \text{ нм})/\text{GaAs}$  (б),  $V_2O_5(25 \text{ нм})/\text{InP}$  (в),  $V(25 \text{ нм})/\text{InP}$  (г).

## 2.7. Методы анализа элементного и фазового состава пленок на поверхности InP и GaAs

### 2.7.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА является одним из основных методов исследования состава и структуры твердых соединений [289-292], позволяющих установить элементный состав исследуемого образца и определить присутствующие фазы. Минимальное количество фазы, которое можно обнаружить, зависит от многих факторов и, как правило, варьируется в пределах 1 – 10 %.

Рентгенофазовый анализ тонких пленок бывает затруднен вследствие наличия в них фаз в стеклообразном или аморфном состоянии. Поскольку РФА гетероструктур с нанесёнными нанометровыми слоями металлов или оксидов может быть ограничен чувствительностью приборов, в работе проводились дополнительные эксперименты по определению состава плёнок с увеличенным временем накопления сигнала в узкой области значений  $2\Theta$ . Таким способом было доказано наличие в плёнках оксида ванадия ( $V$ ), фосфида кобальта и оксидов кобальта (см. ниже). Идентифицируемые пики на сканируемом интервале в  $2^\circ$  имеют такую же интенсивность, что и в полном РФА спектре, но значительно пониженный уровень шумов. Это и позволяет выделить требуемые компоненты на фоне шумовой дорожки (рис. 2.12). Необходимость рентгенофазового анализа на малых углах объясняется формированием в ходе исследуемых процессов термоокисидирования гетероструктур на основе  $A^{III}B^V$  пленок нанометрового диапазона толщины. Кроме этого, образцы, на дифрактограммах которых присутствовали низкоинтенсивные пики, были исследованы на разных приборах, что позволило отнести рассматриваемые пики именно к рефлексам фаз ( $V_2O_5[111]$ ,  $CoP_2[111]$  и др.), а не к стохастическим шумам прибора.



**Рис. 2.12.** Фрагмент дифрактограммы неоксидированной гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  ( $d = 25$  нм)

Исследование образцов проводилось на дифрактометрах XRD-6000 фирмы «Shimadzu» (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , трубка с длинным LFF фокусом и мощностью 2,2 кВт, интервал сканирования по углу  $2\Theta$ :  $-6^\circ \div 163^\circ$ , с минимальным шагом  $\pm 0,002^\circ$ , точность воспроизведения по углу  $2\Theta \pm 0,001^\circ$ ), Thermo-scientific ARL X'tra (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , длиннофокусная трубка (0.4мм× 12мм) с мощностью 2,2 кВт, энергодисперсионный детектор Si(Li), диапазон углов  $2\theta$  от  $-8^\circ$  до  $164^\circ$ ), СУР «Реном» ( $\text{Cu K}\alpha_1 - \lambda = 0,1540562$  нм), ДРОН-4-07 (с рентгеновской трубкой БСВ-29,  $\text{Co K}\alpha - \lambda = 0,179021$  нм) и ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha - \lambda = 0,154018$  нм). Напряжение на трубке составляло 29 кВ (ДРОН-4-07) и 45 кВ (ДРОН-3), сила тока 20 мА. В силу наноразмерного диапазона исследуемых пленок дифрактограммы регистрировались при малых углах падения излучения.

Фазовый состав исследуемых образцов идентифицировали путём сопоставления положения пиков и их интенсивностей с данными каталога JCPDS – International Center for Diffraction Data, v. 2.4 и данными порошковой рентгенометрической картотеки ASTM [293, 294].

### 2.7.2. ИК спектроскопия (ИКС)

Метод ИКС, позволяющий идентифицировать химические связи между элементами и вторичные взаимодействия [295-297], расширяет информацию о характере химических превращений в исследуемых тонкопленочных сложнооксидных системах, полученную методом РФА. Так как спектральные характеристики конкретной связи определяются значительным числом факторов, ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет ценность данного метода при исследовании рассматриваемых объектов [298]. Достоинством ИКС является и способность определять соединения, находящиеся в аморфном состоянии, такие как, например, фосфаты и полифосфаты, образующиеся при окислении гетероструктур на основе InP.

Съемку ИК спектров пропускания проводили на спектрофотометре UR-10 двухлучевого типа фирмы «Карл Цейсс Иена» и FT-IR спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 фирмы «Люмекс». Рабочий диапазон измерения волновых чисел составлял

400–1800  $\text{cm}^{-1}$ . Разрешающая способность прибора (UR-10) – 0,6  $\text{cm}^{-1}$  при 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектрометр ИнфРАЛЮМ ФТ-02 обладает разрешающей способностью 0,5-1  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр записывался в виде файла, который обрабатывали с применением специализированной программы GRAMS/32 Spectral Notebase (ver. 4.02).

Для расшифровки спектров использовали атласы спектров [298-301] с учетом возможных сдвигов полос и эталонные спектры неоксидированных InP и GaAs, либо оксидированных в кислороде без использования хемостимуляторов (табл. 2.9).

Таблица 2.9

**Характеристические частоты полупроводниковых подложек, используемых хемостимуляторов и продуктов их взаимодействия в процессе оксидирования [298-301]**

Соединения	Частота $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
InP	387, 460, 465, 490, 623, 653, 684
GaAs	440, 520
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	535, 565, 1050, 1080, 1085
InPO <sub>4</sub>	400, 472, 541, 550, 560, 664, 952, 980, 1025, 1060, 1092, 1145, 1160
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1015, 1150, 1220
[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	420, 576, 938, 970, 1017
NiO	560, 460, 430, 825
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	440, 725, 1380
Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	450, 530, 587, 640, 890, 982, 1083, 1100, 1140
$\alpha$ -Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	420, 452, 497, 544, 572, 586, 740, 968, 1040, 1066, 1093, 1110, 1206
Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	460, 503, 525, 553, 567, 589, 713, 738, 1020, 1055, 1090, 1112, 1292, 1314, 1347
PbO	710, 720
Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	443, 457, 490, 507, 522, 538, 556, 588, 668, 704, 736, 788, 914, 983, 1013, 1037, 1075, 1103, 1140, 1180, 1212, 1285
Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	415, 446, 464, 498, 543, 555, 572, 591, 713, 900, 968, 998, 1014, 1033, 1067, 1112, 1127
Pb <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub>	410, 441, 452, 467, 490, 518, 542, 566, 576, 697, 717, 756, 774, 924, 1052, 1064, 1082, 1130, 1198, 1250
In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	422, 465, 485, 504, 536, 545, 558, 600, 674, 707, 750, 768, 787, 955, 1002, 1025, 1076, 1106, 1132, 1173, 1191, 1242, 1260, 1285, 1322
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	475, 525, 675, 770
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	920—930, 1020
[AsO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	790—900, 1250—1375, 1550—1650

<b>CoO</b>	590, 846
<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	550
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	575, 660, 1460
<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	960, 1014, 1080
<b>Co<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b>	1117, 1282, 1310
<b>Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	957, 982, 1109, 1194
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	412, 1339
<b>[VO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup></b>	788, 804, 826, 1238
<b>[VO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup></b>	780, 818, 970
<b>V<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>3</sub></b>	425, 455, 487, 509, 538, 585, 637, 714, 735, 808, 950, 1030, 1062, 1143, 1184, 1283, 1308
<b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	410, 466, 505, 542, 564, 630, 681, 825, 929, 962, 1068, 1142, 1300, 1328
<b>(VO)<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	825, 1265

### 2.7.3. Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

В интервале энергий измерения до 2 кэВ энергии пиков оже-электронов позволяют идентифицировать все элементы, за исключением водорода и гелия [302, 303]. Поскольку ОЭС является чувствительным методом (0,1 % монослая) [304], но глубина анализа, как правило, не превышает 2 нм, то значительно расширить информативность оже-спектроскопии позволяет применение ионного распыления поверхности исследуемого образца. Распределение по толщине слоя амплитуды производной оже-сигнала  $dN(E)/dE$  пропорционально концентрациям элементов.

ОЭС является необходимым методом исследования изучаемых в данной работе тонкопленочных объектов, поскольку позволяет выявить распределение элементов по глубине пленки, получить информацию о составе и характере поверхностных и промежуточных слоев, образующихся в процессе роста пленки, характере и протяженности интерфейса.

В работе оже-спектры были сняты с использованием Оже-спектрометров JAMP 10S (фирмы «JOEL») и ЭСО-3 с анализатором DESA-100 при остаточном давлении в камере  $10^{-6}$  Па; ток пучка 1,55 А; энергия пучка 3 эВ; диаметр электронного пучка 100 мкм; точность  $\pm 10\%$ ; послойное травление осуществлялось ионами аргона (давление аргона  $10^{-2}$  Па; скорость травления 4 нм/мин).

Главное преимущество метода РФЭС заключается в чувствительности к локальной электронной плотности, что дает возможность анализировать не только элементный (предел обнаружения элементов составляет 0,1 – 1 ат.%), но и химический состав образцов (точность определения энергии связи 0,1-0,2 эВ) [303-305]. Высокая поверхностная и элементная чувствительность делают РФЭС незаменимым инструментом исследования синтезированных в данной работе пленок, поскольку их толщина лежит в нанометровом диапазоне. Для исследования профилей распределения элементов по глубине РФЭС сочетается с ионным распылением поверхностных слоев (по аналогии с Оже-электронной спектроскопией).

В работе методом РФЭС исследовали nanoостровковые структуры  $V_2O_5/InP$ , окисленные в различных температурно-временных режимах, так как на этапе зарастания поверхности в латеральном направлении толщина формируемых пленок очень мала (28-50 нм) и метод РФА в ряде случаев не давал полной информации о химическом составе пленок. Спектры снимали на спектрометре SIA 100 CAMECA-Riber (ICB UB, Dijon, France). Обработка спектров осуществлялась с использованием программного обеспечения CasaXPS: сглаживание спектров, вычитание фона с использованием линейной функции, аппроксимация фотоэлектронных линий проводилась с использованием функции Гаусса. Идентификация соединений проводилась на основе литературных источников и базы данных [306]. Для исследуемых гетероструктур на InP РФЭС позволяет ответить на следующий вопрос: происходит ли ускорение формирования фосфатного каркаса пленок под влиянием наноразмерных островков хемостимулятора по сравнению с собственным окислением.

#### **2.7.4. Ультралагкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (УМРЭС)**

Ультралагкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия представляет собой рентгеноспектральный анализ, проводимый в ультрадлинноволновой области рентгеновского диапазона и дающий информацию о распределении электронных состояний различной симметрии в валентной зоне исследуемого образца

[307,308]. Преимуществами УМРЭС являются: малые искажения спектров, вносимые шириной внутренних уровней и конечной величиной аппаратного разрешения; нахождение рентгеновских спектров легких элементов от Li до F (в том числе и кислорода) в области ультрадлинноволнового излучения (1,8-24 нм), возможность проводить анализ при различных напряжениях на катодной трубке, что фактически определяет глубину проникновения излучения в пленку и позволяет осуществить послойный анализ образцов [309, 310].

Таким образом, для гетероструктур на фосфиде индия представляется возможным проследить степень координации фосфора кислородом по глубине пленки и сделать вывод о влиянии природы хемостимуляторов на формирование фосфатного каркаса.

Исследование образцов в ультрадлинноволновой области рентгеновского диапазона проводилось на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 (диапазон длин волн 0,6-50 нм) при напряжении 3кV и анодном токе не более 5 мА. Толщина исследуемого слоя составляла порядка 50 нм. Для пленок на фосфиде индия исследованы  $L_{2,3}$  спектры фосфора. В качестве эталонных снимали рентгеновские спектры неоксидированного и оксидированного в токе кислорода InP,  $AlPO_4$  и  $InPO_4$ . Программное сравнение эталонных спектров с экспериментальными позволило провести полуколичественный расчет относительных концентраций фосфатов в сформированных оксидных пленках. Для отдельных образцов на GaAs методом УМРЭС определялось относительное содержание галлия и мышьяка в пленках, что позволяет сделать вывод об эффективности химического связывания летучего компонента полупроводника (As) в виде оксидов за счет взаимодействий хемостимулятора с подложкой.

### **2.7.5. Локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА)**

ЛРСМА является одним из современных методов определения качественного и количественного элементного состава микрообъемов исследуемых образцов, в том числе и тонких пленок [311-314]. Локальность метода ЛРСМА определяется глубиной проникновения электронов зонда в образец и величиной отклонения



траектории электронов от первоначального направления, и в подавляющем большинстве приложений составляет порядка 1 мкм. Предел чувствительности, как правило, составляет 0,01-0,001%.

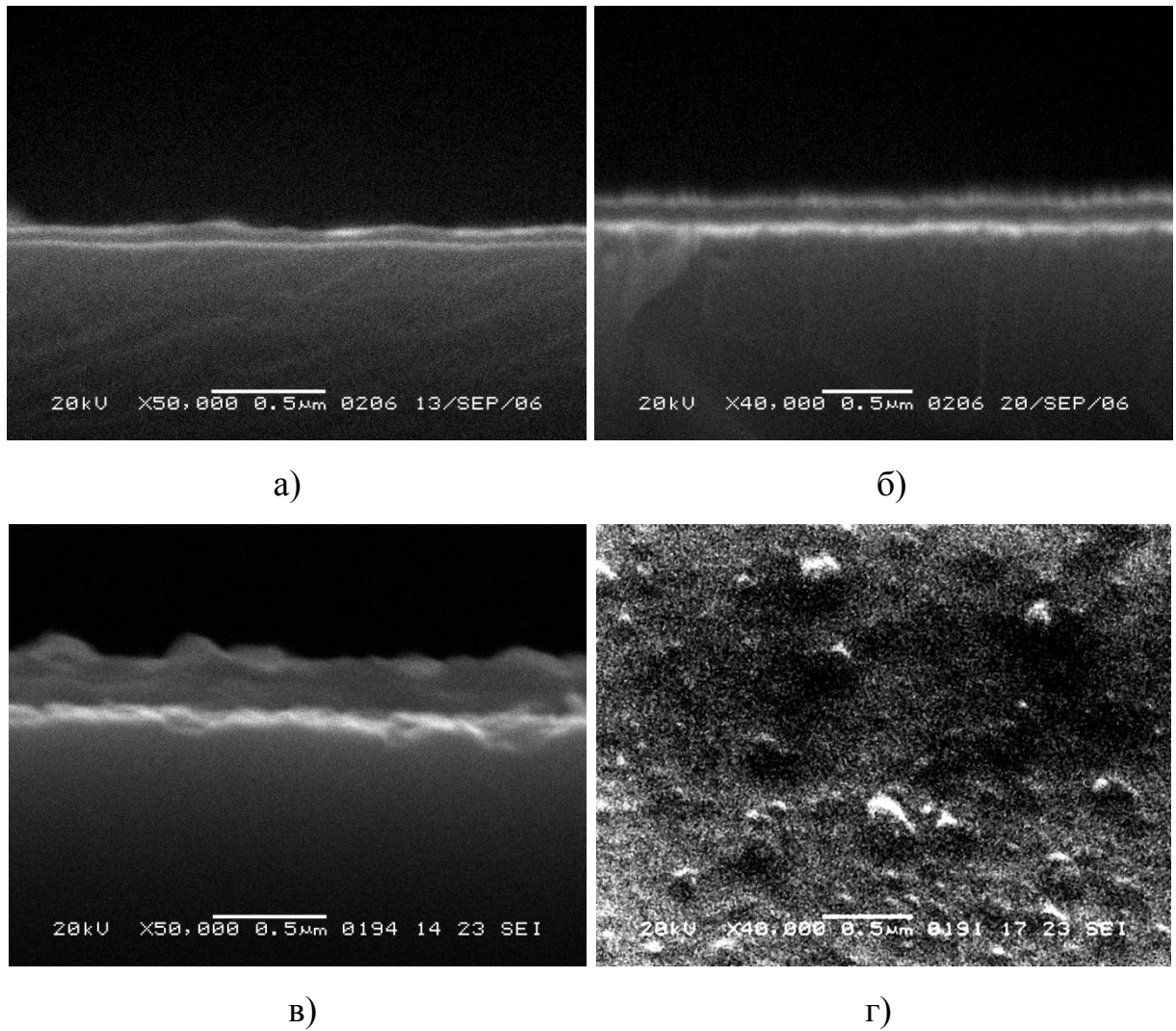
В работе под контролем ЛРСМА методом магнетронного распыления синтезировали гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  и  $(NiO+PbO)/InP$  с тем, чтобы изменить состав нанесенных на поверхность фосфида индия композиций оксидов, двигаясь по оси составов от одного индивидуального оксида к другому. Анализ осуществляли на растровом электронном рентгеновском микроанализаторе JXA-840 с системой рентгеновского энергодисперсионного анализа LINK-860 (точность 0,05%).

Под контролем ЛРСМА были синтезированы гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с содержанием  $V_2O_5$  в  $PbO$  от 10 до 75 мол. % (10, 30, 40, 44, 60, 65, 75 мол. %  $V_2O_5$ ) и гетероструктуры  $(NiO+PbO)/InP$  с содержанием  $NiO$  в  $PbO$  от 14 до 88 мол. % (14, 32, 48, 60, 68, 88 мол. %  $NiO$ ).

## **2.8. Методы мониторинга морфологии поверхности плёнок**

### **2.8.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)**

Физические основы РЭМ изложены в [315- 318]. В работе методом растровой электронной микроскопии получены изображения сколов исследуемых гетероструктур с целью определения толщины нанесённых слоёв хемостимуляторов и выращенных оксидных пленок (рис. 2.13) и подтверждения данных лазерной и спектральной эллипсометрии, а также изучена поверхность исследуемых образцов (морфология поверхности, размер и концентрация нанесённых наноразмерных островков).



**Рис. 2.13.** РЭМ-профили неоксидированной гетероструктуры  $(\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5)/\text{InP}$  (44%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (а) и оксидированной в режиме 500 °С, 60 мин (б); РЭМ-профиль (в) и поверхность (г) гетероструктуры  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ , оксидированной в режиме 590 °С, 60 мин (в,г)

Образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV (ускоряющее напряжение до 30 кВ, разрешающая способность 3 нм в режиме регистрации вторичных электронов). Съёмка проводилась в режиме регистрации вторичных электронов при изучении морфологии поверхности, а также в режиме элементного контраста (изображения в отраженных электронах) при исследовании островковых структур.

## 2.8.2. Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением [319 - 324].

### 2.8.2.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

Для массового и экспрессного исследования морфологии поверхности образцов использовали СТМ, поскольку этот метод позволяет получать топографические изображения поверхности, характеризующие изменение рельефа в результате синтеза сложнооксидных пленок в процессах хемостимулированного оксидирования полупроводников. Особенно востребованным метод СТМ являлся при исследовании термооксидирования nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  на этапе зарастания поверхности в латеральном направлении, когда значительные изменения рельефа происходили за короткий промежуток времени.

Исследование образцов осуществляли с применением нанотехнологического комплекса «Умка» (шаг сканирования в плоскости образца 0,08 – 0,008 нм, шаг измерения по вертикали  $< 0,02$  нм) на базе сканирующего туннельного микроскопа, отличающегося высокой скоростью сканирования и достоверностью результатов, повышенными виброустойчивостью, акустической и электропомехозащищенностью, низким уровнем собственных шумов, простотой в использовании. НТК «Умка», имеет оригинальную схему входного каскада усилителя туннельного тока, работающую с пикоамперными токами в полосе частот до 100 кГц, которая позволяет исследовать слабо проводящие объекты без дополнительных технологических операций (запыление металлом и т.д.). Подложки  $A^{III}B^V$  удовлетворяют этому условию, формирующиеся оксидные плёнки имеют нанометровую толщину, что позволяет применять метод СТМ для исследования поверхности образцов. Зонды готовились из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления.

### 2.8.2.2. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Исследование поверхности оксидных пленок, представляющих собой преимущественно фосфаты и арсенаты, и, как следствие, имеющих большую толщину (порядка 100 нм и более) и улучшенные диэлектрические характеристики осуществляли методом АСМ, поскольку методом СТМ для таких образцов не удавалось получать адекватные результаты. Использование различных мод АСМ позволяло наряду с топографическим изображением анализировать фазовый контраст, были получены гистограммы распределения высот и информация об изменении шероховатости поверхности (среднеарифметическое и среднеквадратичное отклонение высоты профиля) в процессах термоокисидирования гетероструктур. Съёмку поверхности образцов проводили на сканирующем зондовом микроскопе Femtoscan-001 в режиме атомно-силовой микроскопии (разрешение на слюде 0.4 нм, кантилевер CSC12). Получаемый файл обрабатывали с использованием программы Femtoscan Online. Максимально площадь сканируемого региона составляла  $5 \times 5$  мм.

### 2.9. Методика измерения электрофизических свойств плёнок

Одним из косвенных методов, дающих представление о составе оксидных пленок, является изучение их электрофизических свойств, в частности, величины электрической прочности, представляющей количественное выражение степени окисленности элементов, дефектности пленки и границы раздела [325].

Для определения электрической прочности сформированных оксидных пленок проводили измерения пробивных напряжений при постоянной силе тока 10 мкА. Перед измерениями на образцы напыляли алюминиевые контакты через маску с отверстиями площадью  $6,4 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>. С обратной стороны пластины удаляли оксидную пленку путем механической полировки для обеспечения электрического контакта. При определении напряжения пробоя одним электродом служили алюминиевые контакты, другим (жидким) – индий-галлиевая эвтектика. Опреде-

ление электрической прочности проводили на установке, состоящей из универсального источника питания УИП-1, предметного столика с манипулятором и подвижным верхним электродом. Регистрировалось напряжение, при котором наблюдался пробой гетероструктуры, сопровождавшийся резким увеличением силы тока. По формуле:

$$E = U_{\text{пр.}}/d_{\text{окс}}, \quad (2.16),$$

(где  $U_{\text{пр.}}$  – напряжение пробоя, В;  $d_{\text{окс.}}$  – толщина оксидной пленки, см), рассчитывали электрическую прочность пленок. Сопоставляя значения  $E$  с таковыми для собственных термических оксидных пленок на арсениде галлия и фосфиде индия, можно делать выводы об эффективности действия хеомостимуляторов в исследуемых процессах оксидирования.

## 2.10. Заключение к главе 2

Рассмотрены применяемые при интерпретации данных лазерной и спектральной эллипсометрии эллипсометрические уравнения и модели, подходы к обработке кинетических данных процессов термооксидирования гетероструктур на основе фосфида индия и арсенида галлия: Me (Me = Ni, Co, V)/InP (GaAs), MeO (Me = Ni, Co, V)/InP (GaAs), композиции оксидов ( $V_2O_5+PbO$ ,  $NiO+PbO$ )/InP. Описаны используемые в работе методы анализа элементного и фазового состава пленок на поверхности InP и GaAs (РФА, ИКС, ОЭС, РФЭС, УМРЭС, ЛРСМА), мониторинга морфологии поверхности плёнок (РЭМ, СТМ, АСМ), определения оптических и электрофизических параметров пленок. Комплекс используемых в работе физико-химических методов анализа в совокупности с кинетическими исследованиями позволяют проследить химическую эволюцию исследуемых гетероструктур в процессах термического оксидирования. Корреляция новых результатов с ранее установленными закономерностями процессов хеомостимулированного оксидирования полупроводников делает возможным установление механизма протекающих взаимодействий в сформированных гетероструктурах на  $A^{III}B^V$  в процессе термооксидирования и выявление его зависимости от физико-

химической природы хеомстимуляторов, свойств используемых полупроводниковых подложек, методов нанесения наноразмерных слоев хеомстимуляторов.

## ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ТЕРМИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУР

### Me (Ni, Co, V)/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

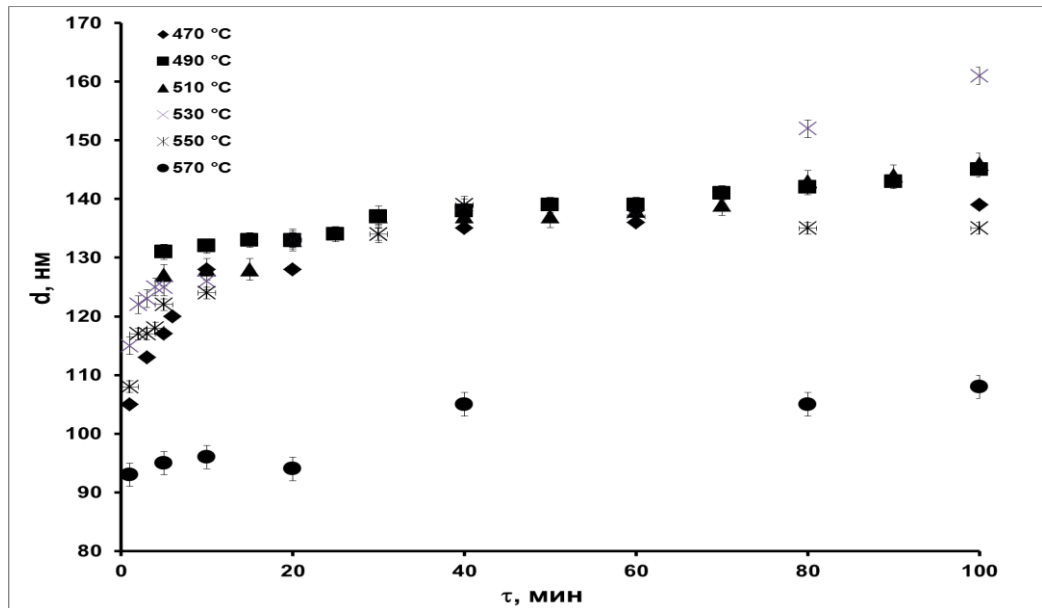
Хемостимулированное термоокисидирование полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> за счет изменения механизма процесса с собственного на хемостимулированный позволяет добиться блокирования отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления полупроводников за счет возникновения новых положительных каналов и целенаправленно изменяет состав формируемых пленок, что является следствием многофункционального характера воздействия хемостимуляторов. Согласно Рогинскому [326] среди каталитических процессов выделяется большой класс окислительно-восстановительных каталитических реакций, связанных с переходом электронов. Типичными катализаторами таких реакций являются переходные металлы, что объясняется присутствием у них большого числа d-орбиталей разной симметрии, большей их диффузностью в сравнении с s, p-орбиталями, наличием значительного числа состояний с разной степенью окисления, сравнительно мало различающихся по энергии и обладающих легкостью электронных переходов [217]. Выбор Ni, Co, V в качестве хемостимуляторов исследуемых процессов, позволяющих проследить реализацию как транзитного, так и каталитического механизма хемостимулирующего воздействия, нами обоснован выше.

### 3.1. Термоокисидирование магнетронно сформированных гетероструктур

#### Me(Ni, Co)/GaAs

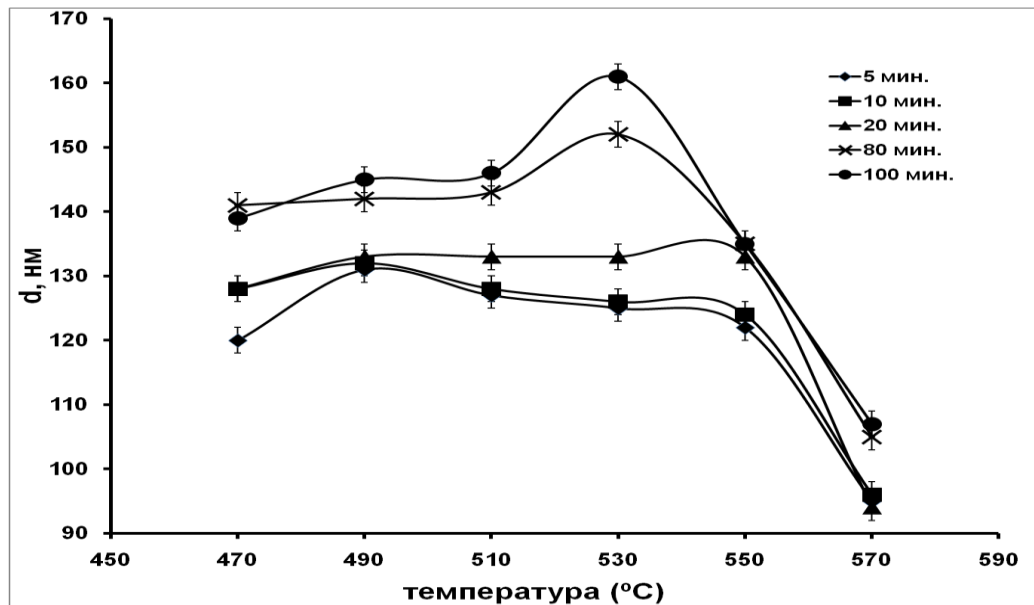
До 30–40 минут процесса окисидирования магнетронно сформированных гетероструктур Ni/GaAs для пленок, выращенных при всех температурах (кроме 570° С), согласно данным ЛЭ отсутствует четкая зависимость толщины от температуры (см. рис 3.1). Пленка, сформированная при максимальной температуре

(570 °C), имеет наименьшую толщину, что свидетельствует о процессах деструкции и испарения летучих соединений [72, 73].



**Рис. 3.1.** Кинетические кривые оксидирования гетероструктур Ni/GaAs в интервале температур 470-570 °C.

Динамику роста оксидных пленок можно проследить с использованием изохрон процесса оксидирования (см. рис. 3.2).



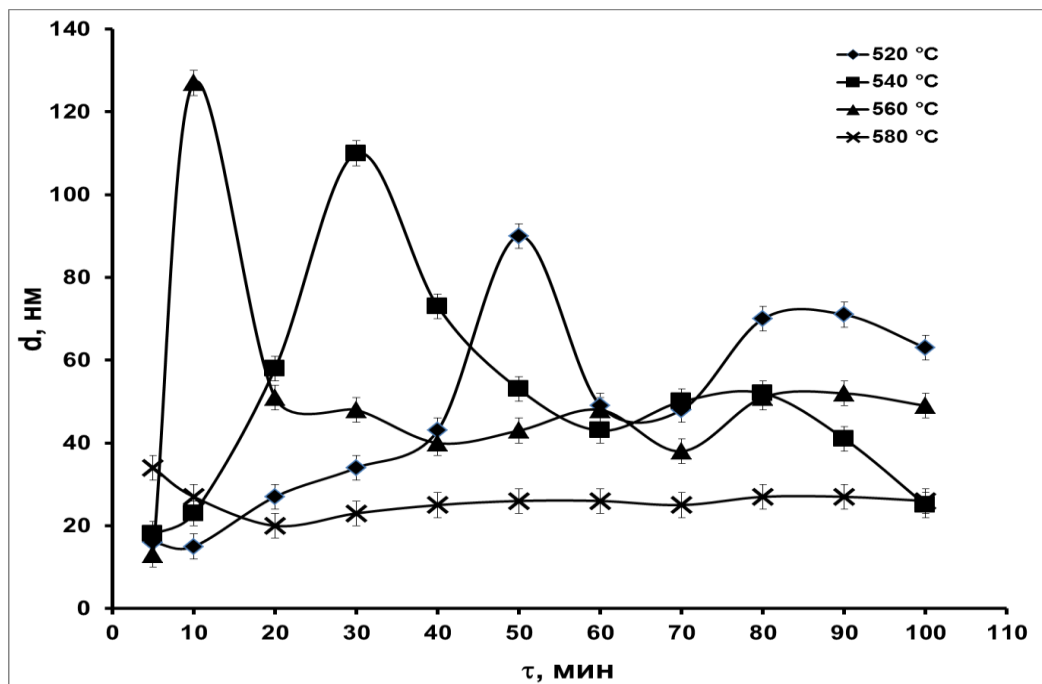
**Рис. 3.2.** Изохроны процесса оксидирования гетероструктур Ni/GaAs в интервале температур 470-570 °C.

При времени процесса до 20 мин. толщина пленки слабо зависит от температуры, при 80 и 100 мин. в интервале 470–530° C происходит ее увеличение, а



при 530–570 °С толщина пленки с ростом температуры уменьшается. Таким образом, при максимальных временах оксидирования (80–100 мин.) наибольшей толщиной обладает пленка, выращенная при промежуточной температуре процесса – 530 °С. Математическая обработка таких кинетических кривых с использованием степенного уравнения (2.8) не проводилась.

Для пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Co/GaAs (см. рис. 3.3), помимо температурной нерегулярности динамики роста, присутствует значительная нерегулярность по времени (в пределах одной кинетической кривой). На всех кинетических кривых имеется выраженный максимум толщины пленки, появляющийся тем раньше, чем выше температура оксидирования: для 560 °С – при 10 мин, а для 520 °С – при 50 мин оксидирования.



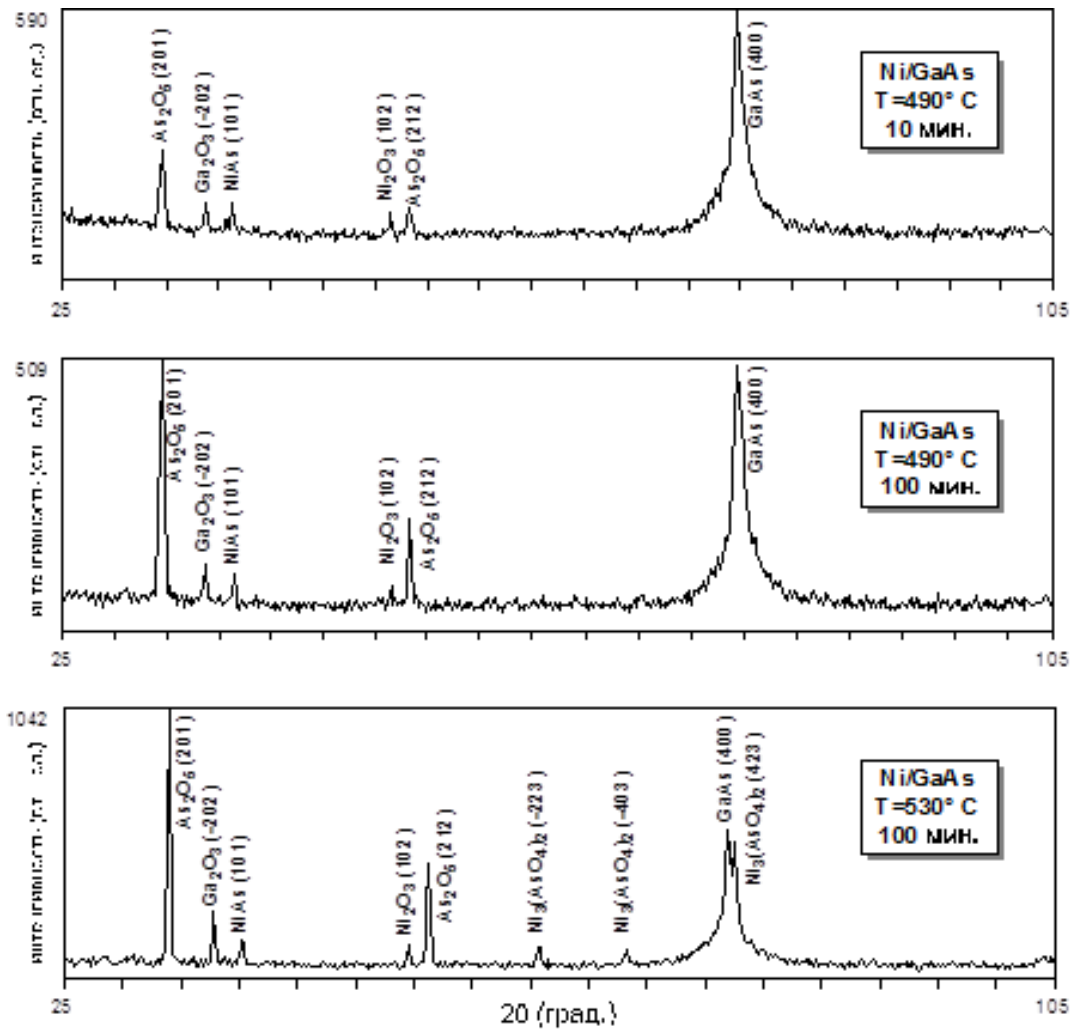
**Рис. 3.3.** Кинетические кривые оксидирования гетероструктур Co/GaAs в интервале температур 520–580 °С.

Пленки, сформированные при самой высокой температуре (580 °С), имеют наименьшую толщину, что, по всей видимости, связано с начинающейся деструкцией подложки и испарением летучего компонента. В [327] отмечается, что диссоциация GaAs начинается уже при температурах 550–570 °С.

Присутствие в пленках оксидов кобальта в разных степенях окисления металла (+2 и +3), возможность их взаимных переходов при окислении могут приводить к формированию на определенных этапах менее плотных фаз, которые впоследствии уплотняются, что и проявляется на кинетических кривых. Это подтверждают и различные скорости травления в травителе состава  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  (2 : 2 : 1) пленок, отвечающих максимуму (110 нм) и минимуму (40 нм) на кинетической кривой для 540 °С (7 и 0,6 нм/сек соответственно).

На дифрактограммах образцов, сформированных окислением гетероструктур Ni/GaAs в различных температурно-временных режимах (см. рис. 3.4, табл. 3.1), присутствуют рефлексы  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , менее стабильного в массивном состоянии по сравнению с NiO. В [225-227] отмечено увеличение стабильности степени окисления +3 для никеля с ростом концентрации вакансий в катионной подрешетке, а в определенных условиях – образование микровключений  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  в фазу NiO. На этот факт обращают внимание и в работе [328], где отмечено образование  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  при окислении металлического никеля, тогда как NiO на дифрактограммах не фиксируется. При малых временах окисления (10 мин) при температуре 490 °С согласно данным РФА (см. рис. 3.4, а, табл. 3.1) в пленке обнаружены  $\text{As}_2\text{O}_5$  ( $d = 3.11 \text{ \AA}$ ,  $1.96 \text{ \AA}$ ),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $d = 2.81 \text{ \AA}$ ),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ( $d = 2.02 \text{ \AA}$ ). При увеличении времени процесса до 100 мин. (см. рис. 3.4, б) увеличивается концентрация  $\text{As}_2\text{O}_5$ . При более высокой температуре 530 °С и том же времени окисления (100 мин.) на дифрактограмме (см. рис. 3.4, в) появляются рефлексы арсената никеля  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$  ( $d = 1.70 \text{ \AA}$ ,  $1.56 \text{ \AA}$ ), являющегося продуктом вторичных твердофазных взаимодействий между оксидными компонентами пленки NiO и  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Образование  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$  на развитых этапах процесса сопровождается значительным увеличением толщины оксидной пленки, что подтверждается результатами эллипсометрических измерений (рис. 3.1 и 3.2). В [49, 70] установлено, что собственный термический оксид, выращенный в кислороде при 500 °С, состоит на 97 % из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , с обогащением на внутренней границе раздела элементарным мышьяком. Образование же арсената галлия при собственном окислении GaAs про-

исходит при значительно более высоких температурах (порядка 600 °С), чем в исследуемом процессе.



**Рис. 3.4.** Дифрактограммы гетероструктур Ni/GaAs, окисированных в режимах: 490 °С, 10 мин. (а), 490 °С, 100 мин. (б), 530 °С, 100 мин. (в)

Данные факты подтверждают эффективность транзитных взаимодействий хемостимулятора с компонентами подложки, приводящих к быстрому росту концентраций реагентов в реакциях вторичного фазообразования.

**Фазовый состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Ni/GaAs и Co/GaAs (данные РФА, [293, 294])**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Определяемая фаза	Межплоскостные расстояния, d, Å
	T, °C	τ, мин		
Ni/GaAs	490	10	GaAs	3,278
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81
			As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.11; 1.96
			Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02
			NiAs	2.65
	490	100	GaAs	3,278
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81
			As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.11; 1.96
			Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02
			NiAs	2.65
	530	100	GaAs	3,278
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81
			As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.11; 1.96
			Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02
			NiAs	2.65
			Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,373; 1.70; 1.56
Co/GaAs	450	100	GaAs	3,278; 1,63
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.562 Å, 2.371
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.777
			CoO	2,139
			Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,782
	510	30	GaAs	3,278; 1,63
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.562; 2.371
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.39; 2.777
			CoO	2,139
			Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,782
	510	100	GaAs	3,278; 1,63
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.562 Å, 2.371
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.39; 2.777
			CoO	2,139
			Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,782

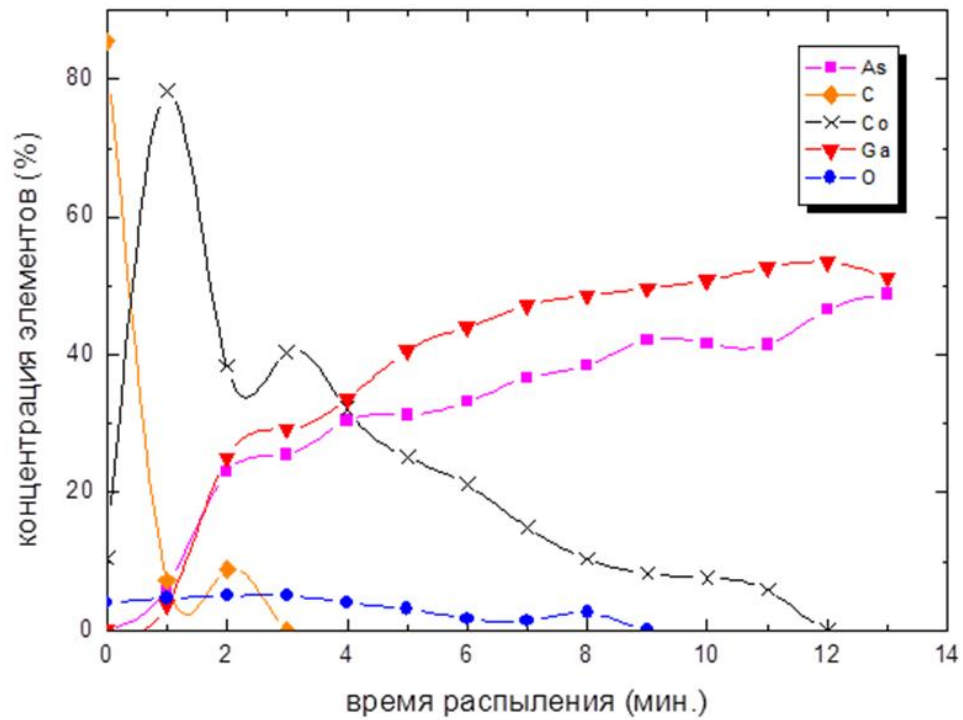
Во всех образцах, оксидированных в температурном интервале 490–530 °C, обнаружен арсенид никеля NiAs ( $d = 2.65 \text{ \AA}$ ). При формировании гетероструктур d-Me/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> на интерфейсе образуется переходная область переменного состава Me<sub>x</sub>A<sub>y</sub><sup>III</sup>B<sub>z</sub><sup>V</sup> [172, 173], которая при термической трансформации распадается на бинарные соединения. Образование арсенида никеля в данном случае выглядит вполне логичным, поскольку в [47,48] установлено, что при собственном оксиди-

ровании арсенида галлия термодинамически стабильными являются пары  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GaAs}$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{As}$ , и элементарный мышьяк сегрегируется на внутренней границе раздела.

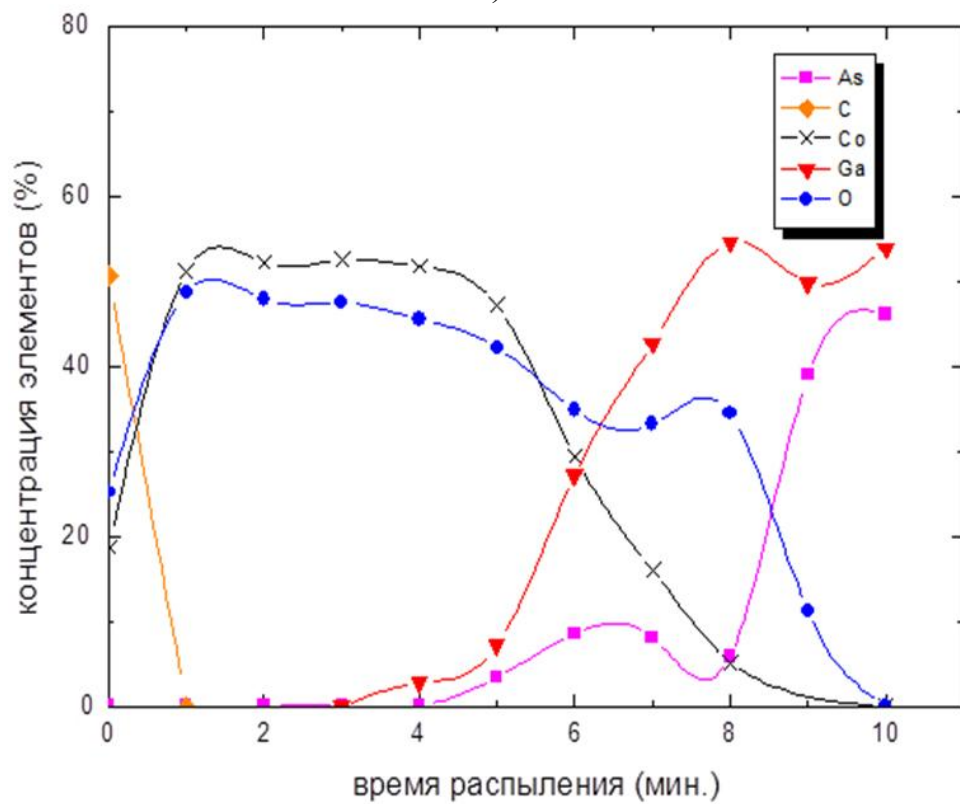
Методом РФА в сформированных термоокислением пленках (табл. 3.1) идентифицированы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $d = 3.562 \text{ \AA}$ ,  $2.371 \text{ \AA}$ ) и  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $d = 6.457 \text{ \AA}$ ,  $2.777 \text{ \AA}$ ). Практически во всех пленках, сформированных окислением гетероструктур  $\text{Co/GaAs}$ , фиксируется  $\text{CoO}$  ( $d = 2.139 \text{ \AA}$ ), что коррелирует с данными ОЭС (см. ниже). В окисленных гетероструктурах  $\text{Co/GaAs}$  обнаружен малостабильный  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , что напоминает поведение системы  $\text{Ni/GaAs}$ , где отмечено образование неустойчивого  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Причина образования  $\text{Co}_2\text{O}_3$  связана с генерацией вакансий в катионной подрешетке  $\text{CoO}$ , являющихся центрами образования  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Данные ОЭС для неокисленной гетероструктуры  $\text{Co/GaAs}$  (рис. 3.5, а) указывают на значительную взаимную диффузию кобальта и компонентов подложки (галлий и мышьяк зафиксированы на поверхности слоя нанесенного металла) и формирование в процессе магнетронного напыления неоднородной переходной области  $\text{Me}_x\text{Ga}_y\text{As}_z$  [16, 20], определяющей ход процесса окисления на начальных этапах. Наличие весьма малого количества кислорода связано с наличием тонкой пленки естественного оксида. После окисления гетероструктуры  $\text{Co/GaAs}$  в течение 20 мин при температуре  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3.5, б) поверхностный слой пленки представляет собой оксид кобальта  $\text{CoO}$  с избытком кобальта относительно стехиометрического до 5 %. Галлий и мышьяк диффундируют в образующийся слой  $\text{CoO}$ , вступая в реакции транзитного взаимодействия с хемостимулятором с образованием соответствующих оксидов. При этом концентрация мышьяка значительно меньше по сравнению с галлием, что указывает на возможное испарение летучего компонента в виде оксида. При дальнейшем продвижении в глубину пленки соотношение компонентов свидетельствует о начинающейся трансформации с образованием арсенатов различного состава, что объясняется достаточно высокой температурой окисления ( $540 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и подтверждается данными ИКС (см. ниже). Ближе к интерфейсу содержание окисленного мышьяка возрастает, однако, наличие кобальта может свидетельствовать и о не полном

раскисления арсенидов кобальта, являющихся продуктами термического распада переходной области  $Me_xGa_yAs_z$  вследствие небольшого времени оксидирования (20 мин).



а)

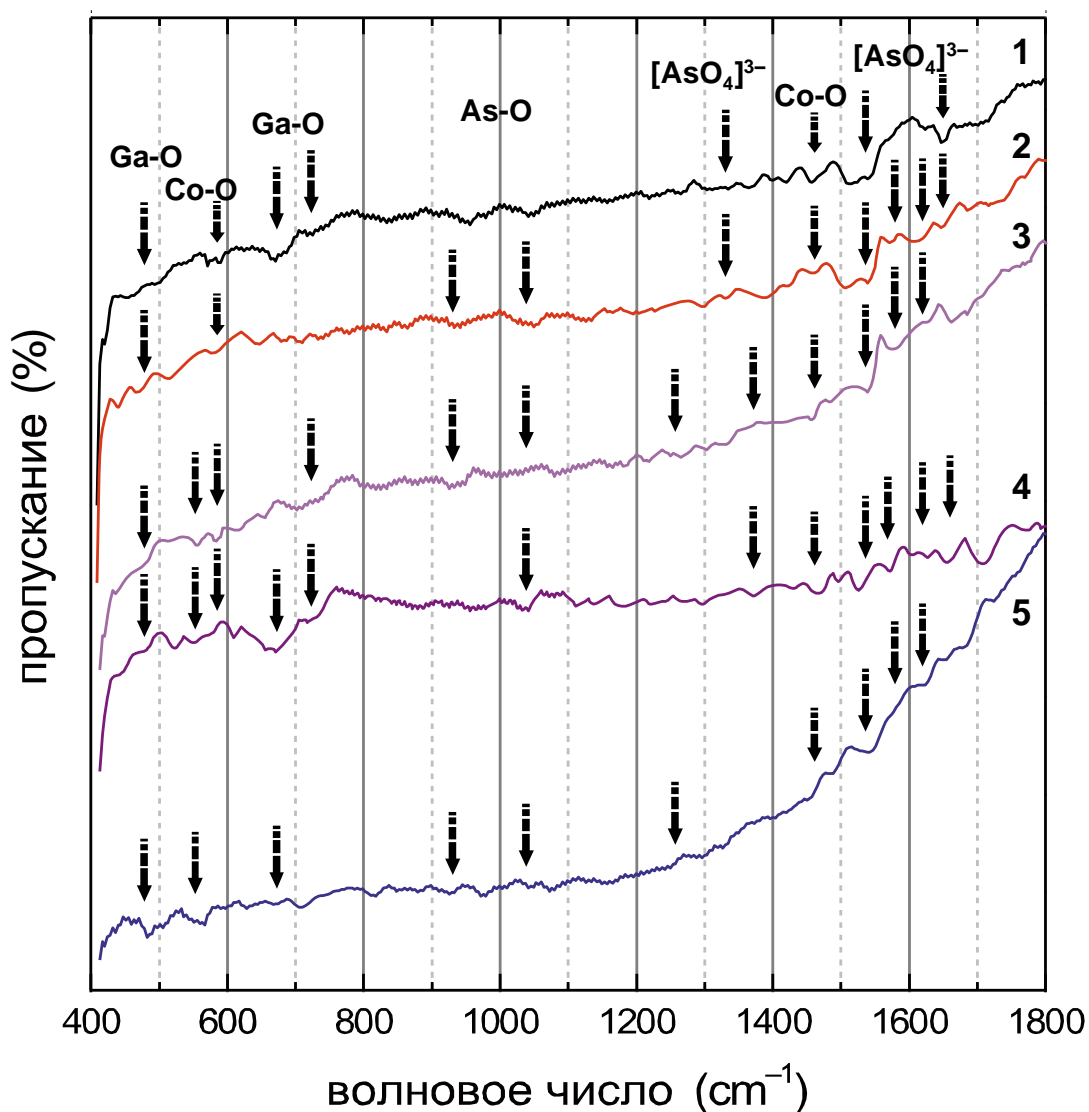


б)

**Рис. 3.5.** Оже-профиль распределения элементов неоксидированной гетероструктуры Co/GaAs (а) и оксидированной в режиме  $540^\circ\text{C}$ , 20 мин (б).

По данным ИКС содержание  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в пленках сформированных оксидированием гетероструктур  $\text{Co}/\text{GaAs}$  (рис. 3.6), растет с увеличением температуры и времени оксидирования, что подтверждается увеличением интенсивности полосы поглощения в районе  $675\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.6, спектры 3, 4). Присутствие оксида мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $\nu = 920 - 930\text{ см}^{-1}$ ) во всех исследованных пленках демонстрирует эффективность транзитных взаимодействий хемостимулятора с полупроводником, поскольку собственный термический оксид на  $\text{GaAs}$  представляет собой фактически  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [47, 67]. Концентрация  $\text{As}_2\text{O}_3$  несколько уменьшается при температуре оксидирования  $540^\circ\text{C}$ , что указывает на возможное испарение в жестких условиях (рис. 3.6, спектр 5). Это коррелирует с данными кинетики, когда для температуры  $540^\circ\text{C}$  наблюдалась меньшая толщина пленки по сравнению пленками, выращенными при более низких температурах. С увеличением параметров процесса оксидирования в целом наблюдается тенденция к уменьшению интенсивности минимумов пропускания оксидов кобальта  $\text{CoO}$  ( $\nu = 590\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\nu = 1460\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\nu = 550\text{ см}^{-1}$ ), что является следствием протекания транзитных реакций, а также вторичных взаимодействий с образованием арсенатов кобальта.

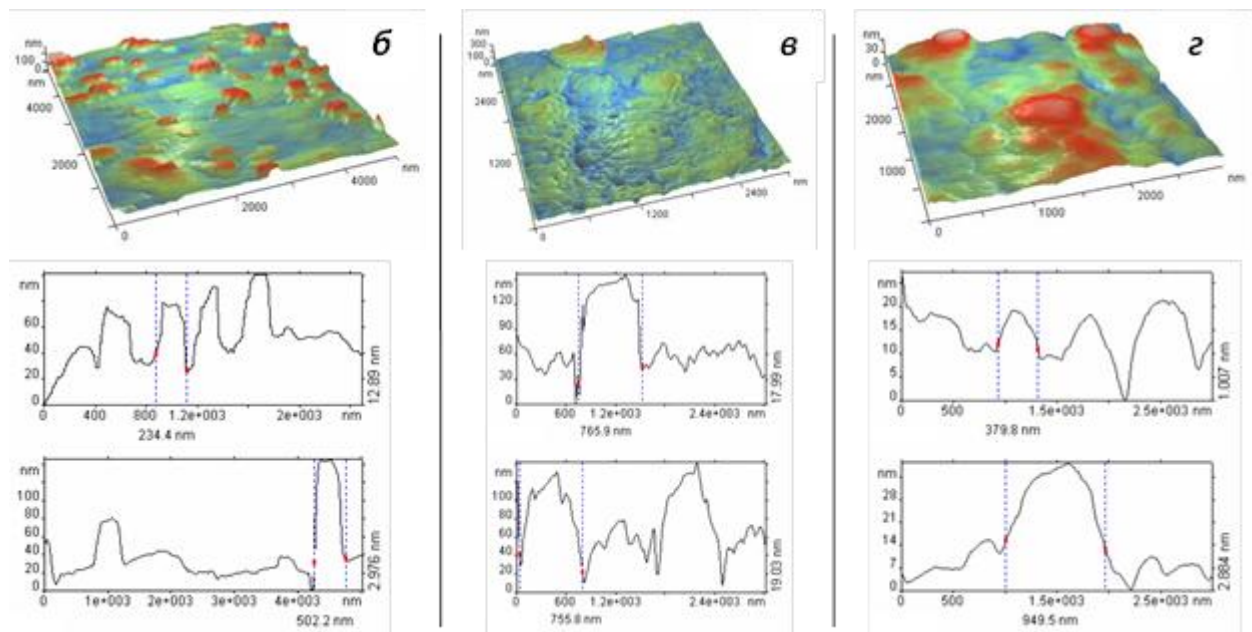
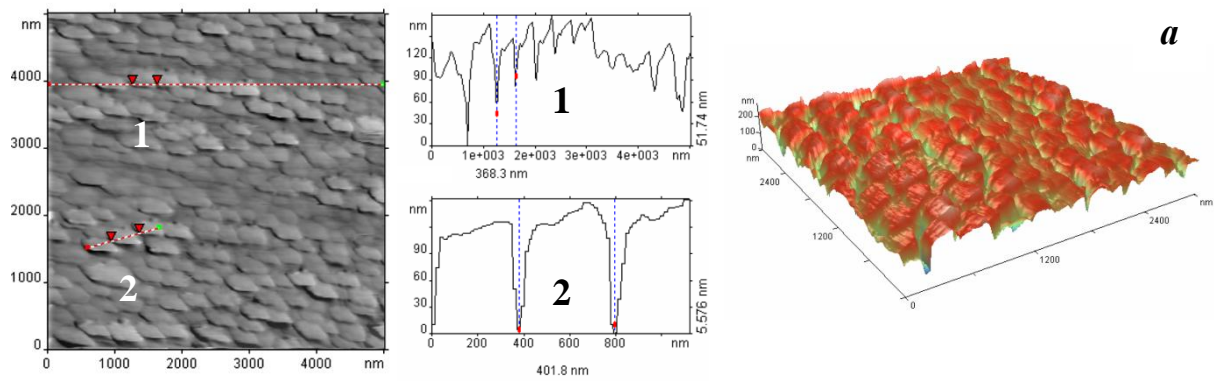
Некоторое уширение минимумов пропускания  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  ( $\nu = 1250\text{—}1375$ ,  $1550\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ ) при температуре  $500^\circ\text{C}$  указывает на образование арсенатов различного состава, а также их аморфизацию. При больших температурах ( $530^\circ\text{C}$  и выше) процесс идет более селективно, на что указывают четкие минимумы пропускания (рис. 3.6, спектр 4, 5). Усиление их интенсивности с ростом параметров процесса в совокупности с антибатным изменением интенсивности минимумов пропускания оксидов кобальта является следствием нарастания вторичных взаимодействий оксида мышьяка с оксидами кобальта в пленке.



**Рис. 3.6.** ИК спектры образцов, сформированных оксидированием гетероструктур Co/GaAs в режимах: 500 °С, 40 мин (1); 500 °С, 100 мин (2); 520 °С, 100 мин (3); 530 °С, 30 мин (4); 540 °С, 60 мин (5).

Методом АСМ установлена динамика развития морфологии поверхности оксидных пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Ni/GaAs (рис. 3.7). Для неоксидированной гетероструктуры латеральные размеры неоднородностей рельефа находятся в интервале 380-420 нм при области сканирования 5×5 мкм (рис. 3.7, а). Морфология поверхности отражает высокодисперсную однородную зеренную структуру, на границах неоднородностей угол рельефа (градиент высоты) составляет 60-65°.





**Рис. 3.7.** АСМ-изображения поверхности неоксидированной гетероструктуры Ni/GaAs (а) и оксидированной в режимах: 490 °С, 10 мин (б), 490 °С, 100 мин (в), 530 °С, 100 мин (г).

При оксидировании образца в режиме 490 °С, 10 мин (рис. 3.7, б) интервал размеров зерен в латеральном направлении существенно расширяется до 0,2 – 2,0 мкм. Поверхность представляет собой блочную зёрненную структуру, на границах неоднородностей угол рельефа составляет 10-70<sup>0</sup>, что свидетельствует о снижении шероховатости поверхности в сравнении с исходным образцом. При увеличении времени оксидирования до 100 мин (рис. 3.7, в) рельеф поверхности имеет максимальный перепад высот порядка 140 нм, который в области сканирования 5×5 мкм не является характерным; наиболее вероятный перепад высоты рельефа не превышает 40 нм. Морфология поверхности отражает блочную зёрненную структуру с низкой шероховатостью (порядка 14 нм), зависящей от области сканирова-

ния. На границе отдельных неоднородностей угол рельефа находится в интервале  $5-40^{\circ}$ , т.е. шероховатость поверхности существенно снижается в сравнении с образцом, оксидированным в течение 10 минут. Оксидирование образца Ni/GaAs в режиме  $530^{\circ}\text{C}$ , 100 мин (рис. 3.7, г) приводит к формированию поверхности с высокой гладкостью. Рельеф имеет максимальный перепад высот порядка 30 нм. Морфология поверхности отражает однородную структуру фронта роста новой фазы с низкой шероховатостью (не более 4 нм), не зависящей от размеров области сканирования. На границе отдельных неоднородностей угол рельефа (градиент высоты) составляет  $2-10^{\circ}$ , что свидетельствует о существенном снижении шероховатости поверхности в сравнении с предыдущими образцами.

Согласно данным электрофизических исследований значения напряжения пробоя для пленок, выращенных оксидированием гетероструктур Ni/GaAs, невелики ( $2-4 \times 10^5$  В/см), но более высоки по сравнению с таковыми для образцов, полученных при собственном оксидировании арсенида галлия ( $E_{пр} < 10^5$  В/см).

Удельное сопротивление пленок, сформированных термическим оксидированием гетероструктур Co/GaAs, выше по сравнению с таковым для образцов, полученных при собственном оксидировании арсенида галлия (см. табл. 3.2). При средней температуре ( $500^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается некоторое увеличение удельного сопротивления, которое с ростом времени и температуры процесса сменяется спадом, что связано с усилением процессов деструкции, неоднократно отмеченных ранее (кинетические данные, ИКС).

Таблица 3.2

**Электрофизические свойства пленок,  
сформированных оксидированием гетероструктур Co/GaAs**

<b>Режим оксидирования</b>	<b><math>E_{пр} \times 10^{-5}</math>, В/см</b>	<b><math>\rho \times 10^{-8}</math>, Ом · см</b>
$T = 430^{\circ}\text{C}$ , 100 мин.	5,5	4,2
$T = 500^{\circ}\text{C}$ , 40 мин.	6,3	5,0
$T = 500^{\circ}\text{C}$ , 100 мин.	4,8	3,6
$T = 510^{\circ}\text{C}$ , 30 мин.	4,5	3,2
$T = 510^{\circ}\text{C}$ , 100 мин.	3,8	3,0
$T = 530^{\circ}\text{C}$ , 30 мин.	3,6	2,9
$T = 530^{\circ}\text{C}$ , 100 мин.	3,3	2,5
$T = 540^{\circ}\text{C}$ , 60 мин.	3,4	2,7

Таким образом, на основании вышеизложенного можно установить эволюцию магнетронно сформированных гетероструктур Ni/GaAs и Co/GaAs в процессе их термоокислорования (рис. 3.8).

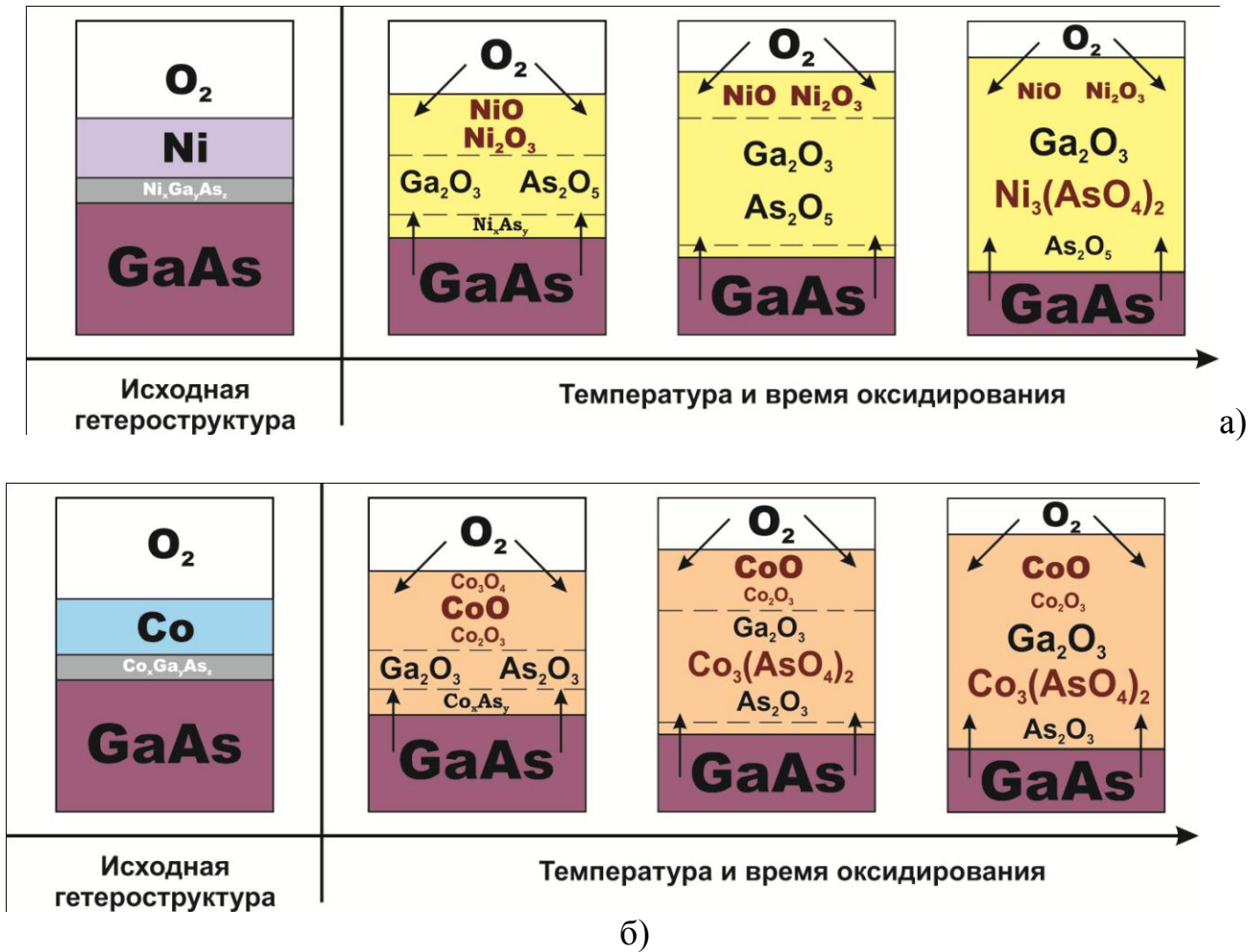


Рис. 3.8. Схемы эволюции гетероструктур Ni/GaAs (а) и Co/GaAs (б) в процессе термического окислорования

Общей чертой исследованных процессов является образование при магнетронном формировании гетероструктуры высокоэнергетической границы раздела со значительной переходной областью  $Me_xGa_yAs_z$ , во многом определяющей направление развития процесса. При термическом распаде переходного слоя в ходе окислорования происходит преимущественное связывание металла с анионным компонентом подложки – мышьяком, что подтверждается обнаружением арсенидов в пленках (NiAs). В случае гетероструктур Co/GaAs арсениды явно зафиксированы не были, что может быть следствием их низкой концентрации и возможной аморфизации. Однако литературные данные [172, 173] и вид оже-профиля не-

оксидированной гетероструктуры Co/GaAs позволяют говорить о возможности их образования. Согласно [172] для никеля и кобальта, помимо соединений MeAs, возможно образование и соединений типа MeGa, а состав переходной области гетероструктур Ni/GaAs, подвергнутых отжигу, имеет слоистую структуру Ni/NiAs/NiGa/GaAs, однако в исследуемых процессах интерметаллические фазы зафиксированы не были.

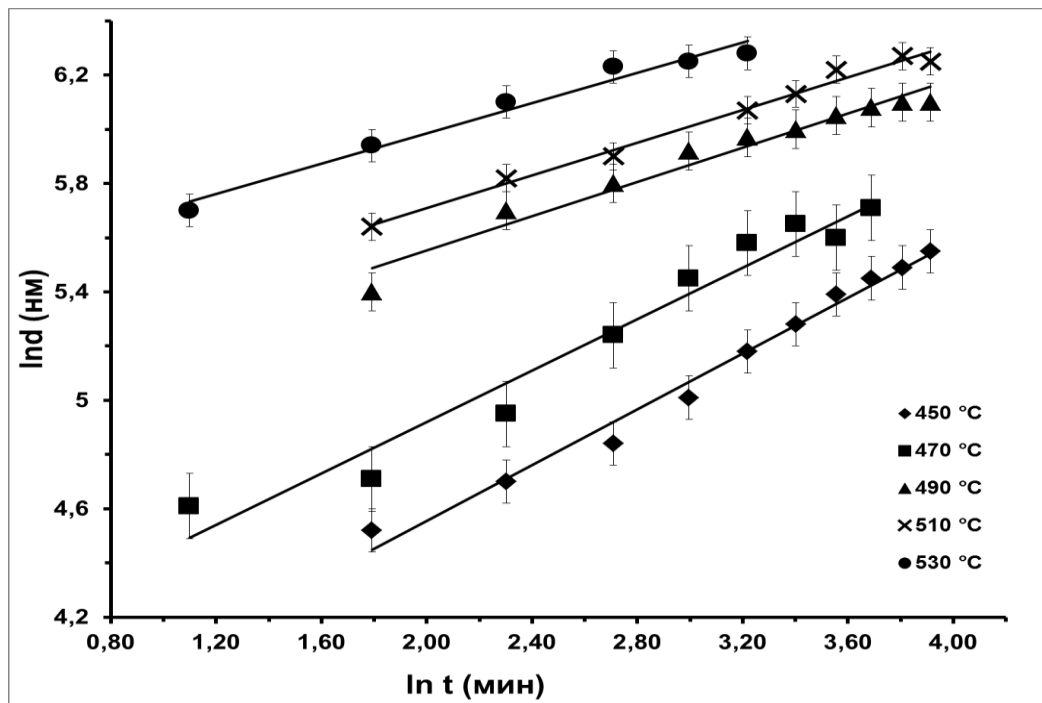
Образование оксидов галлия и мышьяка в процессах оксидирования гетероструктур Ni(Co)/GaAs за счет окислительно-восстановительных взаимодействий оксидов никеля NiO и кобальта CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с компонентами подложки происходит в более мягких условиях по сравнению с собственным оксидированием арсенида галлия. При этом присутствие в сформированных пленках оксидов мышьяка отмечается при температурах 550 °C и выше (данные РФА, ИКС). По мере накопления в пленках оксидных фаз для обеих рассмотренных гетероструктур в ходе вторичных твердофазных взаимодействий происходит образование арсенатов переходного металла Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, причем при температурах гораздо более низких (500 – 530 °C), чем при собственном оксидировании GaAs (600 °C). Образование арсенатов осуществляется и при раскислении арсенидов переходных металлов MeAs, что в целом увеличивает стадийность процесса.

Характерным признаком рассматриваемых процессов является образование малостабильных оксидов металлов (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при термооксидировании. Для никеля и кобальта было доказано [328], что формирование при магнетронном распылении дефектов на границе раздела Me/GaAs (в частности, вакансий в катионной подрешетке), наследующихся затем структурой стабильных оксидов NiO и CoO, приводит к стабилизации нехарактерной для этих металлов степени окисления +3.

### 3.2. Термическое оксидирование гетероструктур Me (Ni, Co)/GaAs, сформированных методом вакуумно-термического испарения

Поскольку магнетронное распыление является жестким методом модификации поверхности полупроводника с энергией распыляемых частиц в несколько эВ, было осуществлено нанесение металлов Ni и Co на полупроводник другим жестким методом, для которого энергия напыляемых частиц ниже как минимум на порядок (0,01-0,1 эВ).

Различия в поведении двух аналогичных с точки зрения химической природы, но различных по методу формирования гетероструктур выявляются уже при исследовании кинетики процессов оксидирования. Для термооксидирования гетероструктур Ni(вт)/GaAs характерен монотонный прирост толщины оксидных пленок с увеличением температуры и времени процесса. При отсутствии изломов на кинетических кривых (рис. 3.9) можно говорить о неизменности механизма оксидирования во времени.

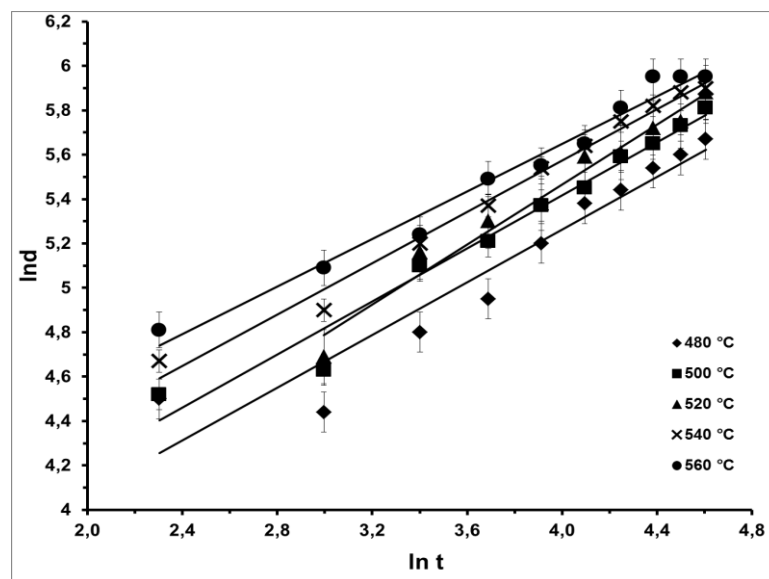


**Рис. 3.9.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур Ni(вт)/GaAs в интервале температур 450-530 °С.

Значение  $n_{\text{ср}} < 0,5$  (для собственного оксидирования GaAs  $n_{\text{ср}}$  составляет 0,56 [87]) свидетельствует о том, что определяющим процессом являются твердофазные взаимодействия, лимитируемые диффузией в твердой фазе [115].

ЭЭА процесса оксидирования гетероструктуры Ni(вт)/GaAs (317 кДж/моль) значительно превышает таковую для собственного оксидирования GaAs (110 кДж/моль), что свидетельствует об изменении характера определяющего процесса (табл.3.3).

Кинетика оксидирования гетероструктур Co(вт)/GaAs также характеризуется монотонным ростом толщины пленок с увеличением параметров процесса и более напоминает кинетику оксидирования образцов Ni(вт)/GaAs, чем магнетронно сформированных гетероструктур Co/GaAs (рис.3.10, табл. 3.3.). Это свидетельствует о значительной роли метода формирования интерфейса в рамках одного способа введения хемостимулятора в систему, в результате чего одинаковые по природе, но сформированные разными методами (жесткими, однако отличающимися по степени жесткости) гетероструктуры имеют разные кинетические параметры оксидирования. ЭЭА оксидирования гетероструктур Co(вт)/GaAs невелика (16 кДж/моль), по порядку величины такие значения характерны для каталитических процессов [278], протекающих по синхронному механизму.



**Рис. 3.10.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур Co(вт)/GaAs в интервале температур 480-560 °C

Для оксида кобальта можно с большей вероятностью ожидать проявления каталитического действия в процессах хемостимулированного оксидирования  $A^{III}B^V$  по сравнению с оксидом никеля вследствие большей устойчивости степени окисления +3 для кобальта. Каталитический механизм оксидирования реализуется прежде всего при наличии в пленках активного элемента хемостимулятора (в данном случае кобальта) в разных степенях окисления с достаточно легким переходом между ними, приводящим к частичной циклической регенерации катализатора. При оксидировании гетероструктур  $Co(vт)/GaAs$ , как будет показано ниже, цикл регенерации  $Co^{+2} \leftrightarrow Co^{+3}$  отсутствует и показатель степени  $n_{ср.}$  равен 0,6 (почти параболическая зависимость). В ранее изученных процессах оксидирования  $GaAs$  и  $InP$  под воздействием оксидов-хемостимуляторов [147, 150] значения  $n_{ср.}$  находящиеся в интервале 0,5-0,6, были характерны для процессов, лимитируемых диффузией газообразного окислителя (кислорода) в формирующиеся пленки.

Таблица 3.3

**Кинетические параметры процессов термооксидирования гетероструктур d-Me(vт)/GaAs (по данным ЛЭ)**

Гетероструктура	$T, ^\circ C$	$n \pm \Delta n$	$n_{ср} \pm \Delta n_{ср}$	ЭЭА, кДж/моль
<b>Ni(vт)/GaAs</b>	450	$0,40 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,03$	317
	470	$0,48 \pm 0,04$		
	490	$0,31 \pm 0,04$		
	510	$0,30 \pm 0,01$		
	530	$0,28 \pm 0,03$		
<b>Co(vт)/GaAs</b>	480	$0,60 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,03$	16
	500	$0,60 \pm 0,04$		
	520	$0,67 \pm 0,04$		
	540	$0,57 \pm 0,01$		
	560	$0,53 \pm 0,03$		
<b>Эталон GaAs, собственное оксидирование</b>		ЭЭА=110 кДж/моль		

При окислении кобальта образуется двойной оксидный слой, состоящий из наружного  $Co_3O_4$  и внутреннего  $CoO$ , а при температурах ниже  $700^\circ C$  скорость

окисления определяется диффузионными процессами через пленку  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [237, 239]. Энергия активации диффузионных процессов весьма невелика (до нескольких десятков кДж/моль), и принимая во внимание вышеизложенное, значения  $n_{\text{ср}}$ , равное 0,6, в совокупности с достаточно низким значением ЭЭА как раз и характеризуют диффузионный процесс.

По данным РФА в пленках, сформированных оксидированием гетероструктур Ni(вт)/GaAs, в отличие от аналогичных магнетронно сформированных, присутствует только оксид никеля (+2) ( $d = 2.403; 2,080 \text{ \AA}$ ) (табл. 3.4). Во всех образцах содержится оксид галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $d = 3,623; 1,562 \text{ \AA}$ ). При температуре оксидирования  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  и времени 100 мин. в образце фиксируется арсенид никеля NiAs ( $d = 1,80 \text{ \AA}$ ). Арсенид никеля присутствовал в пленках и при термооксидировании гетероструктур Ni(м)/GaAs, но в последнем случае он обнаруживался и при высоких температурах ( $530 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Это говорит о большем содержании NiAs в пленках при магнетронном формировании гетероструктур, что связано с интенсивными интерфейсными взаимодействиями в процессе магнетронного распыления металла. Рефлексы, отвечающие оксиду мышьяка, не зафиксированы, что, возможно, связано с его аморфизацией.

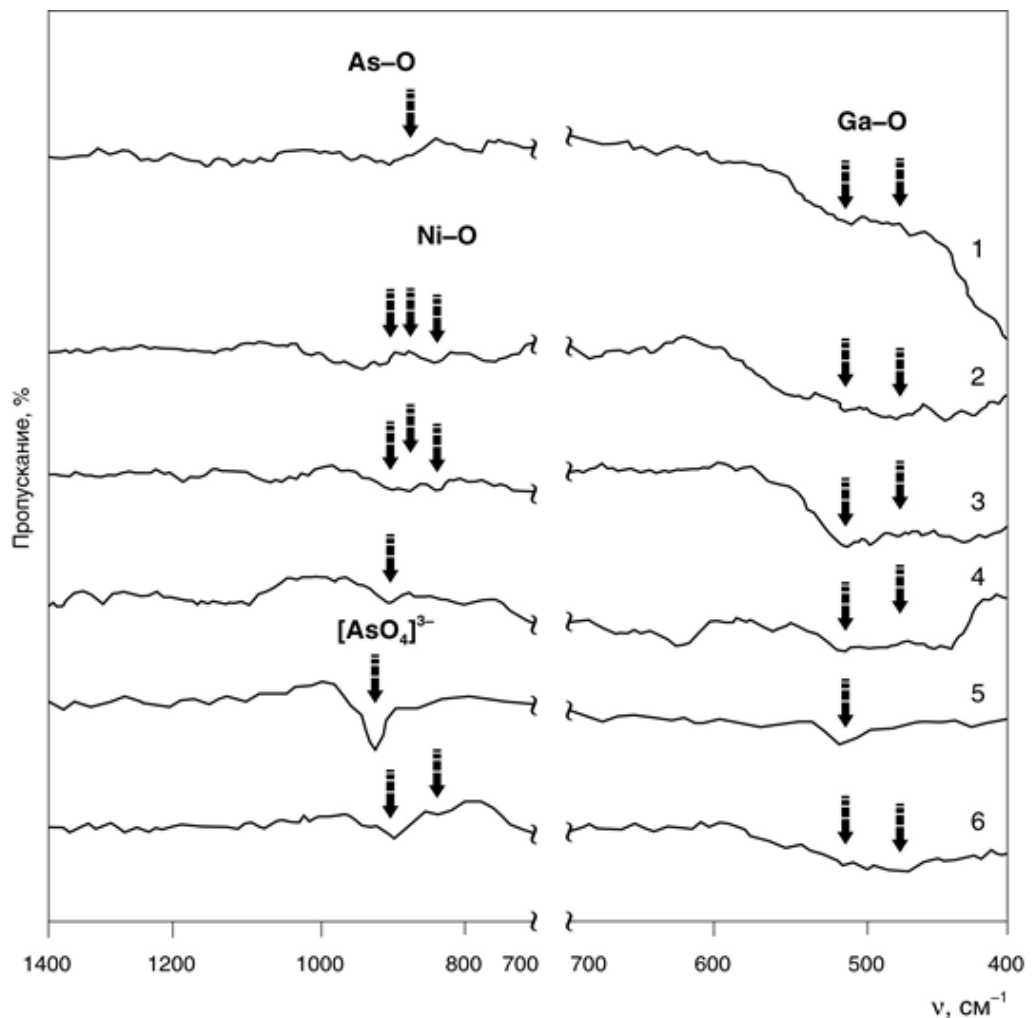
Таблица 3.4

**Фазовый состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Ni(вт)/GaAs и Co(вт)/GaAs (данные РФА)**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Определяемая фаза	Межплоскостные расстояния, $d, \text{ \AA}$
	T, $^\circ\text{C}$	$\tau$ , мин		
Ni(вт)/GaAs	450	100	GaAs	3,278; 1,630
			NiO	2.403; 2,080
			NiAs	1,80
			$\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,623; 1,562
	510	30	GaAs	3,278; 1,630
			NiO	2.403; 2,080
			NiAs	1,80
			$\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,623; 1,562
Co(вт)/GaAs	480	100	GaAs	3,278; 1,630
			$\text{Co}_3\text{O}_4$	2,061
			$\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,623; 1,562
			$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	6,463; 2,771
	520	40	GaAs	3,278; 1,630
			$\text{Co}_3\text{O}_4$	2,061
			$\text{Ga}_2\text{O}_3$	3,623; 1,562
			$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	6,463; 2,771



Методом ИКС (рис. 3.11) подтверждены данные РФА о том, что в пленках, сформированных оксидированием гетероструктур Ni(вт)/GaAs, присутствует никель только в степени окисления +2 (оксид NiO,  $\nu = 430, 825 \text{ см}^{-1}$ ). Содержание Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\nu = 475, 525 \text{ см}^{-1}$ ) в пленках возрастает с увеличением параметров процесса (рис. 3.11, кривые 4, 5). Минимумы пропускания с частотами  $\nu = 880, 900 \text{ см}^{-1}$  соответствуют предположительно связи As-O в [AsO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, поскольку для нее характерны частоты в области 900-920 см<sup>-1</sup>. Небольшое смещение полос вызвано взаимодействием оксидов никеля, галлия и мышьяка с последующим образованием арсенатов. Минимумы пропускания, соответствующие NiO, исчезают в спектрах образцов с большим временем оксидирования (рис. 3.11, кривые 1,4,5), что подтверждает его расходование в ходе вторичных взаимодействий в пленке с образованием арсенатов никеля.



**Рис. 3.11.** ИК спектры пропускания гетероструктур Ni(вт)/GaAs, оксидированных в режимах: 450 °С, 40 мин (1), 510 °С, 30 мин (2), 510 °С, 10 мин (3), 510 °С, 40 мин (4), 510 °С, 100 мин (5), 530 °С, 10 мин (6).

Так, в спектре пленки, выращенной при 510 °С за 100 мин. (рис. 3.11, кривая 5), присутствует глубокий минимум пропускания с частотой 920 см<sup>-1</sup>, соответствующий иону [AsO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>. Это коррелирует с отсутствием минимума пропускания для NiO, также участвующего в образовании арсената никеля.

Увеличение содержание окисленного (в виде арсената) мышьяка в пленках, выращенных оксидированием гетероструктур Ni(вт)/GaAs, по сравнению с собственными оксидными пленками на GaAs обнаружено методом УМРЭС (табл.3.5). Содержание арсенатов в пленках с развитием процесса во времени, помимо вторичных взаимодействий, может увеличиваться и за счет раскисления NiAs, образующегося при термической трансформации переходной области. Это коррелирует с данными о связывании мышьяка на внутренней границе раздела в виде NiAs и его последующем раскислении с образованием арсената никеля.

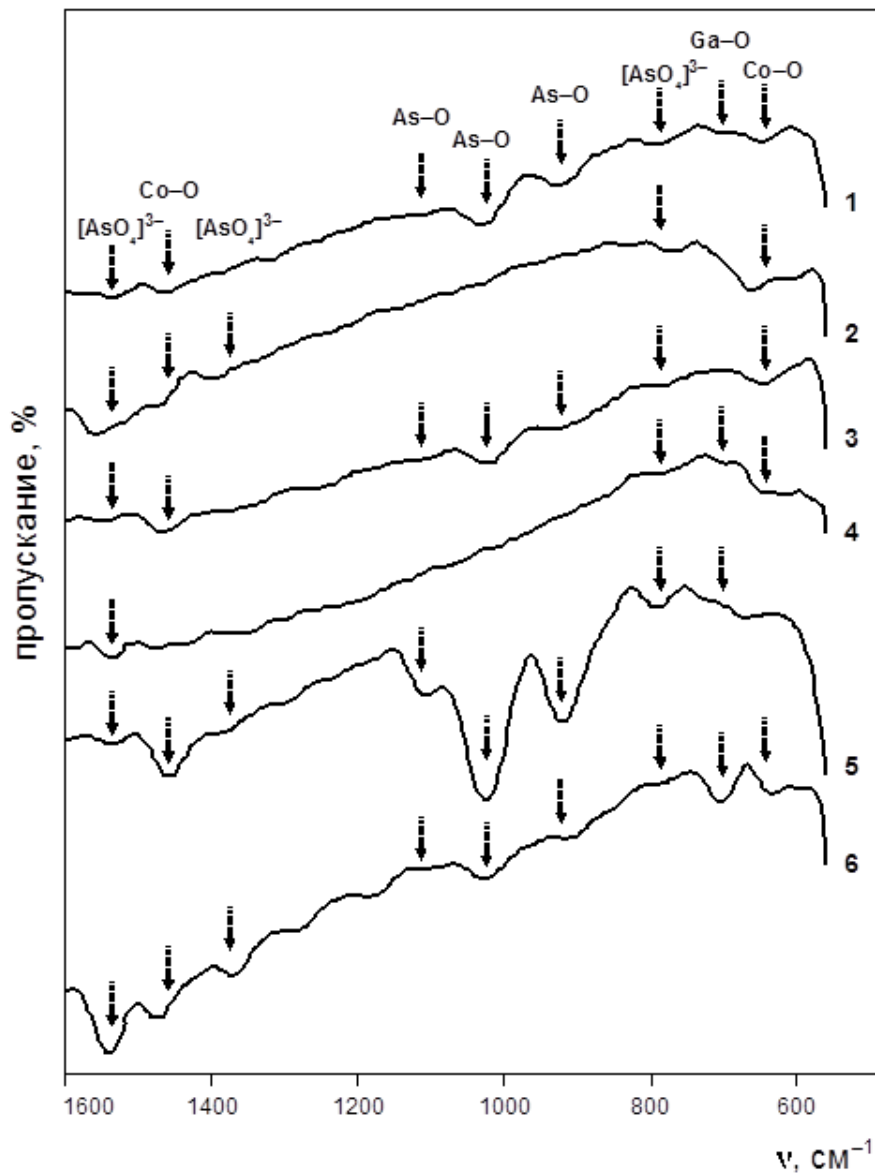
Таблица 3.5

**Относительное содержание галлия и мышьяка в пленках, сформированных оксидированием гетероструктур Ni(вт)/GaAs (данные УМРЭС)**

Гетероструктура/ режим оксидирования	Глубина проникновения, нм	Относительные ин- тенсивности линий компонентов		Отношение Ga:As
		Ga	As	
Ni(вт)/GaAs (490 °С, 10 мин)	40	1	2	1:1,12
Ni(вт)/GaAs (530 °С, 10 мин)	40	1	1	1:0,56
Термический ок- сид на GaAs (530 °С, 10 мин)	50	1	0,43	1:0,24

В оксидированных в различных режимах гетероструктурах Co(вт)/GaAs методом РФА установлено наличие арсената кобальта Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $d = 6,463; 2,771 \text{ \AA}$ ), причем наиболее интенсивные рефлексы отвечают более жестким условиям оксидирования (табл. 3.4), что соответствует литературным данным [49]. Во всех образцах присутствует Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $d = 2,061 \text{ \AA}$ ), чья концентрация уменьшается при больших временах оксидирования в силу возможного образования арсената ко-

бальта. На дифрактограммах отсутствуют сигналы, соответствующие оксидам компонентов подложки ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), что обусловлено их аморфным состоянием. Это подтверждается данными ИКС, поскольку на спектрах оксидированных гетероструктур  $\text{Co}(\text{вт})/\text{GaAs}$  (рис. 3.12) зафиксирован минимум пропускания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\nu = 675 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность минимума слабо зависит от режима оксидирования, заметно увеличиваясь лишь в жестких условиях (рис. 3.12, спектр 6). Концентрация оксида мышьяка ( $\nu = 920, 1020 \text{ см}^{-1}$ ), возрастает с ростом времени оксидирования до 100 и 200 мин, о чем свидетельствует увеличение минимума пропускания в районе  $920$  и  $1020 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.12, спектр 4, 5).



**Рис. 3.12.** ИК спектры пропускания гетероструктур  $\text{Co}(\text{вт})/\text{GaAs}$ , оксидированных в режимах:  $480 \text{ °C}$ , 100 мин (1),  $500 \text{ °C}$ , 40 мин (2),  $500 \text{ °C}$ , 200 мин (3),  $520 \text{ °C}$ , 40 мин (4),  $520 \text{ °C}$ , 200 мин (5),  $560 \text{ °C}$ , 100 мин (6).

Концентрация  $\text{Co}_3\text{O}_4$  уменьшается при больших временах экспозиции, на что указывает снижение интенсивности минимумов пропускания с частотами 660 и  $1460\text{ см}^{-1}$ . Это является результатом как транзитных взаимодействий с компонентами подложки, так и вторичных реакций с оксидом мышьяка, приводящих к расходованию  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в процессах образования сложных соединений, что коррелирует с динамикой изменения содержания арсенатов. Минимумы пропускания группировки  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  с частотами 1250, 1380,  $1530\text{ см}^{-1}$  фиксируются во всех исследованных образцах, однако заметное увеличение их интенсивности наблюдается в достаточно жестких условиях (рис. 3.12, спектры 5, 6). Уширение при низких температурах и малых временах оксидирования минимумов, соответствующих  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ , свидетельствует об аморфизации арсенатов либо присутствии нескольких арсенатных форм, тогда как в жестких условиях процесс синтеза арсенатов идет более избирательно.

Согласно литературным данным [49, 71] присутствие арсенатов в пленках способствует залечиванию дефектов и благоприятно сказывается на электрофизических свойствах пленок в сравнении с собственным термическим оксидом на GaAs ( $E_{\text{пр}} < 10^5\text{ В/см}$ ), что подтверждается результатами электрофизических исследований (табл. 3.6).

Таблица 3.6

**Электрофизические свойства пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Ni(вт)/GaAs и Co(вт)/GaAs**

Гетероструктура	Режим оксидирования	$E_{\text{пр}} \cdot 10^{-5}, \text{ В/см}$	$\rho \cdot 10^{-8}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$
Ni(вт)/GaAs	$T = 450\text{ }^\circ\text{C}, 100\text{ мин.}$	9	5
	$T = 490\text{ }^\circ\text{C}, 50\text{ мин.}$	8	3
	$T = 510\text{ }^\circ\text{C}, 50\text{ мин.}$	3	1,8
Co(вт)/GaAs	$T = 480\text{ }^\circ\text{C}, 100\text{ мин.}$	2,4	1,6
	$T = 500\text{ }^\circ\text{C}, 40\text{ мин.}$	2,8	2,0
	$T = 500\text{ }^\circ\text{C}, 200\text{ мин.}$	2,7	1,8
	$T = 520\text{ }^\circ\text{C}, 40\text{ мин.}$	2,2	1,5

Анализируя вышеизложенное, можно выделить сходные черты процессов оксидирования гетероструктур Ni(Co)/GaAs, сформированных вакуумно-термическим испарением, и установить влияние метода формирования гетероструктур на исследуемые процессы. В случае вакуумно-термического испарения нанесенные металлы присутствуют в пленках в виде наиболее стабильных оксидов NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в то время как при оксидировании GaAs с магнетронно напыленными слоями металлов последние образуют также и нестабильные Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сходство проявляется и в составах пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Ni(Co)(вт)/GaAs. Помимо оксидов напыленных металлов, в пленках присутствуют оксиды мышьяка, галлия, и продукты вторичных взаимодействий – арсенаты никеля Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и кобальта Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Арсенатные фазы как при магнетронном, так и вакуумно-термическом методах напыления металлов представлены ортоарсенатами металлов в степени окисления +2. При оксидировании гетероструктур Me(вт)/GaAs образование арсенатов происходит в жестких условиях на развитых стадиях процесса, а в случае магнетронно сформированных гетероструктур Me/GaAs арсенаты фиксируются уже на начальных этапах оксидирования.

Как при вакуумно-термическом, так и при магнетронном напылении металлов на внутренней границе раздела образуется переходная область типа Me<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>As<sub>z</sub>. В случае магнетронного распыления никеля на поверхность арсенида галлия NiAs, являющийся продуктом термического распада Me<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>As<sub>z</sub>, фиксируется в пленках при гораздо более жестких условиях процесса оксидирования, нежели при вакуумно-термическом испарении никеля (NiAs не идентифицируется в пленках при температуре оксидирования выше 510 °С). Это свидетельствует о более значительном перемешивании и интерфейсных взаимодействиях на границе раздела фаз при магнетронном формировании гетероструктур на GaAs, чем при вакуумно-термическом. Данный факт обуславливает различия в кинетических закономерностях оксидирования гетероструктур Ni(Co)(вт)/GaAs с различной предысторией.

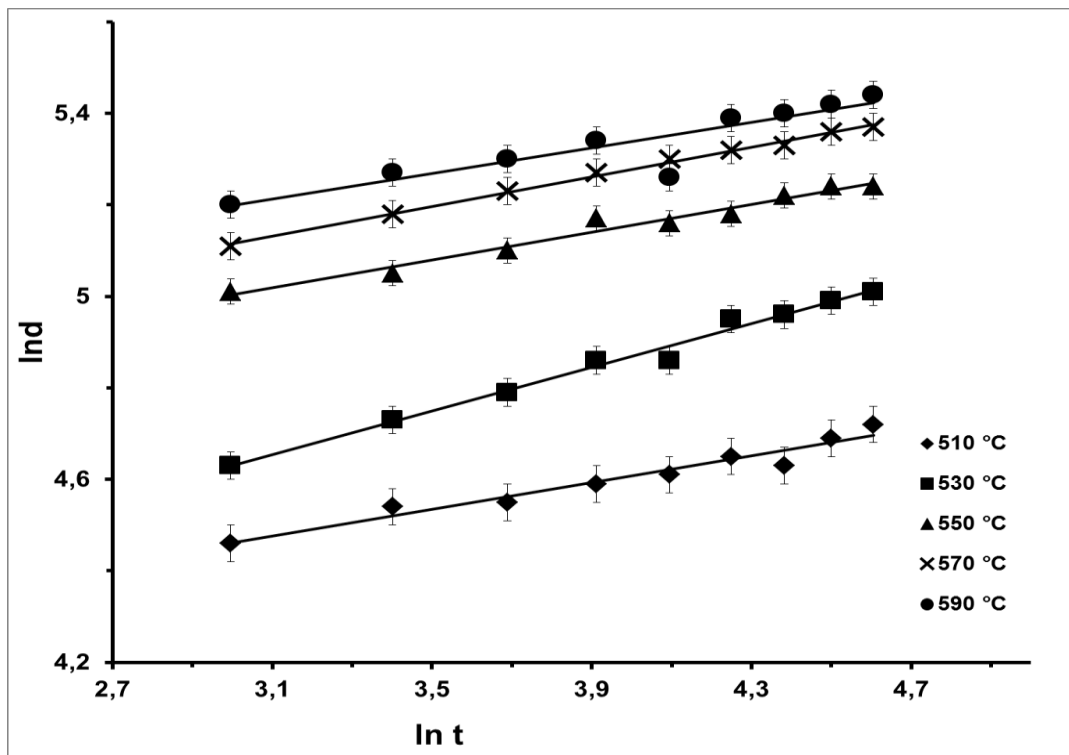
В случае магнетронного способа формирования гетероструктуры интенсивные интерфейсные взаимодействия, образование оксидов никеля и кобальта в разных степенях окисления металла (+2 и +3), а также арсенатов с их последующим испарением при всех режимах процесса приводят к «нерегулярной» и по температуре, и по времени кинетике. В случае вакуумно-термического напыления металла происходит достаточно равномерное раскисление сформированной гетероструктуры. Однако именно магнетронное распыление как метод формирования гетероструктур согласно [219] позволяет создавать активную границу раздела хемостимулятор-полупроводник (появление активных центров зарождения, повышение химической активности атомов), необходимую для реализации синхронного каталитического механизма хемостимулированного термоокисления  $A^{III}B^V$ . К тому же напыление на поверхность GaAs и InP в качестве хемостимуляторов тугоплавких оксидов d-металлов возможно только методом магнетронного распыления. Поэтому все остальные гетероструктуры формировали именно методом магнетронного распыления. Использование в качестве подложки другого полупроводника  $A^{III}B^V$ , а именно фосфида индия, позволит выявить зависимость кинетики и механизма процессов окисления исследуемых гетероструктур, а также состава и свойств формируемых пленок от природы хемостимулятора, поскольку один и тот же оксид на однотипных подложках должен четко продемонстрировать свою роль как транзистора либо катализатора окисления. Различная направленность «отрицательного канала связи» между стадиями покомпонентного окисления бинарного полупроводника для фосфида индия и арсенида галлия будет способствовать установлению влияния природы подложки на реализацию транзитного либо каталитического механизмов взаимодействия одинаковых хемостимуляторов с полупроводниками.

### 3.3. Термоокисление гетероструктур Ni/InP и Co/InP

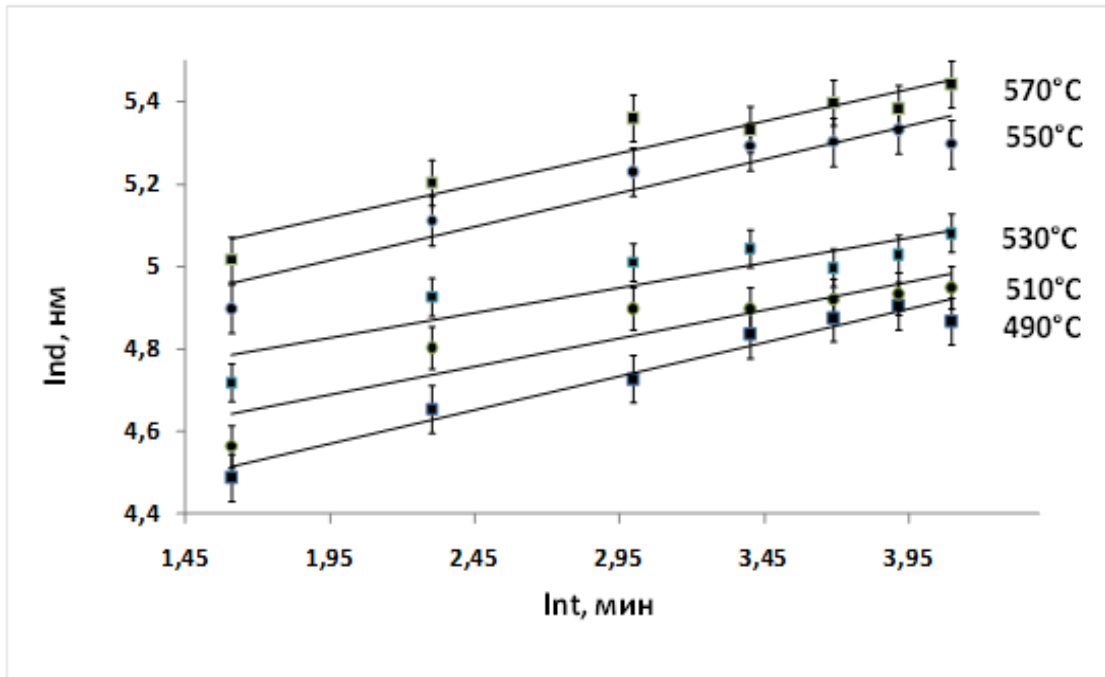
Отсутствие изломов на кинетических кривых окисления магнетронно сформированных гетероструктур Ni/InP и Co/InP, представленных в двойных логарифмах,

рифмических координатах (рис. 3.13, 3.14), указывает на постоянство механизма процессов во времени.

Сравнивая кинетические параметры оксидирования магнетронно сформированных гетероструктур Ni/InP и Co/InP (табл. 3.7), можно утверждать, что в обоих случаях определяющими являются твердофазные вторичные взаимодействия оксида  $V^V$  с оксидом-хемостимулятором и оксидом  $A^{III}$ , лимитируемые диффузией в твердой фазе (значения  $n_{ср}$ , значительно меньше 0,5). Для обоих процессов величина ЭЭА (табл. 3.7) выше, чем для собственного оксидирования фосфида индия (273 кДж/моль).



**Рис. 3.13.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур Ni/InP в интервале температур 510-590 °С



**Рис. 3.14.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) окислрования гетероструктур Co/InP в интервале температур 490-570 °С

Таблица 3.7

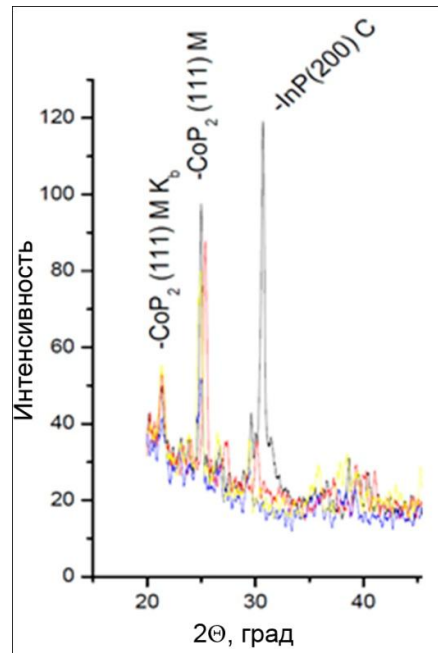
**Кинетические параметры процессов термоокислрования гетероструктур Ni/InP и Co/InP (по данным ЛЭ)**

Гетеро-структура	T, °C	$n \pm \Delta n$	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$	ЭЭА, кДж/моль
Ni/InP	510	0,15±0,02	0,16±0,03	351
	530	0,20±0,03		
	550	0,15±0,04		
	570	0,15±0,02		
	590	0,16±0,05		
Co/InP	510	0,16±0,01	0,11±0,03	490
	530	0,09±0,04		
	550	0,11±0,03		
	570	0,10±0,02		
	590	0,04±0,04		
Эталон InP, собственное окислрование		ЭЭА = 273 кДж/моль		

В процессе осаждения металла, как и в случае использования в качестве подложки GaAs, на внутренней границе раздела сформированной гетероструктуры Me/InP образуется переходная область общего вида  $Me_xIn_yP_z$  [172, 173], по-



скольку Ni и Co согласно [172, 173] являются активными металлами, химически взаимодействующими с компонентами полупроводника. При оксидировании гетероструктур с переходной областью образуются продукты разложения, представляющие собой преимущественно нестехиометрические пниктогениды нанесённого d-металла. Наличие фосфидов в неоксидированных структурах (например,  $\text{CoP}_2$  в случае Co/InP) подтверждается методом РФА (рис. 3.15).



**Рис. 3.15.** Дифрактограмма неоксидированной гетероструктуры Co/InP

Относительное увеличение толщины пленок по сравнению с собственным оксидом на фосфиде индия для Ni/InP, рассчитанное по формуле (2.10), составляет от 30 % для 530 °С до 55 % для 570 °С, для Co/InP – от 40% для 530 °С до 60 % для 570 °С (табл. 3.8). С развитием процесса во времени эта величина проходит через максимум при 30 мин, который сменяется спадом (табл. 3.8). Такие кинетические параметры свойственны процессам хемостимулированного оксидирования  $A^{III}B^V$ , протекающим по транзитному механизму [56]. Повышение ЭЭА в рассматриваемых процессах обусловлено увеличением стадийности процесса за счет раскисления образующихся фосфидов [330] и сменой определяющего процесса.

На ИК спектрах оксидированных образцов Ni/InP (рис. 3.16, табл. 3.9) присутствуют минимумы пропускания подложки ( $625, 653, 683 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $535, 565 \text{ см}^{-1}$ ), NiO ( $430 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ( $725 \text{ см}^{-1}$ ). Образующийся при температуре оксидиро-

вания 510 °С в интервале 920 – 1250 см<sup>-1</sup> широкий неглубокий минимум (см. рис. 3.16, спектр а) свидетельствует о формировании кислородной координации фосфора в процессе образования различных фосфатов за счет взаимодействий оксида фосфора с оксидами никеля и индия.

Таблица 3.8

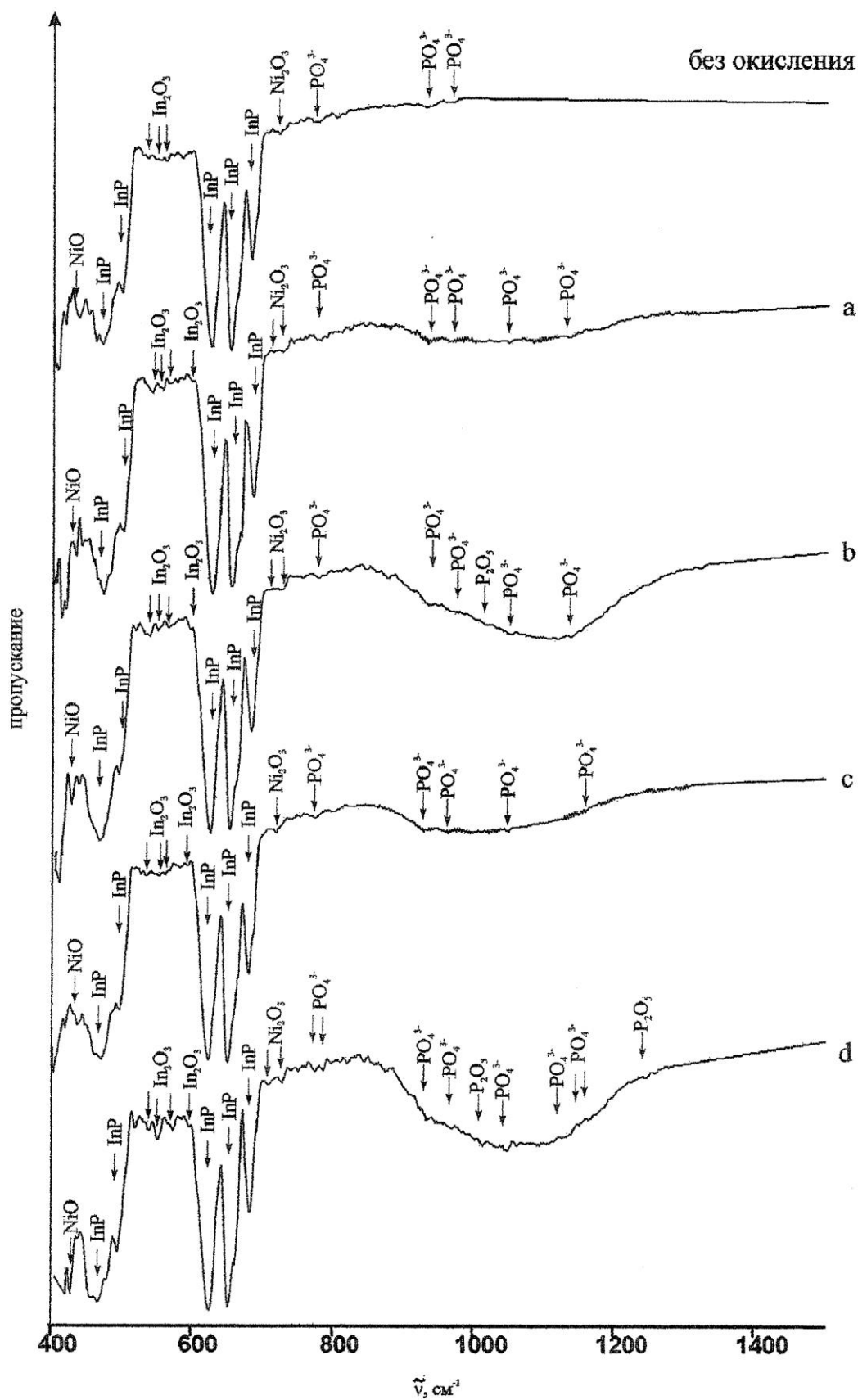
**Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термоокислении гетероструктур Ni/InP и Co/InP в сравнении с окислением немодифицированного InP**

Гетероструктура	Т, С°	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени окисления, %			
		10 мин.	30 мин.	50 мин.	70 мин.
Ni/InP	510	14	30	27	21
	530	18	32	29	23
	550	21	48	42	34
	570	24	55	53	46
Co/InP	510	14	36	32	25
	530	19	43	39	31
	550	25	54	51	45
	570	28	61	59	48

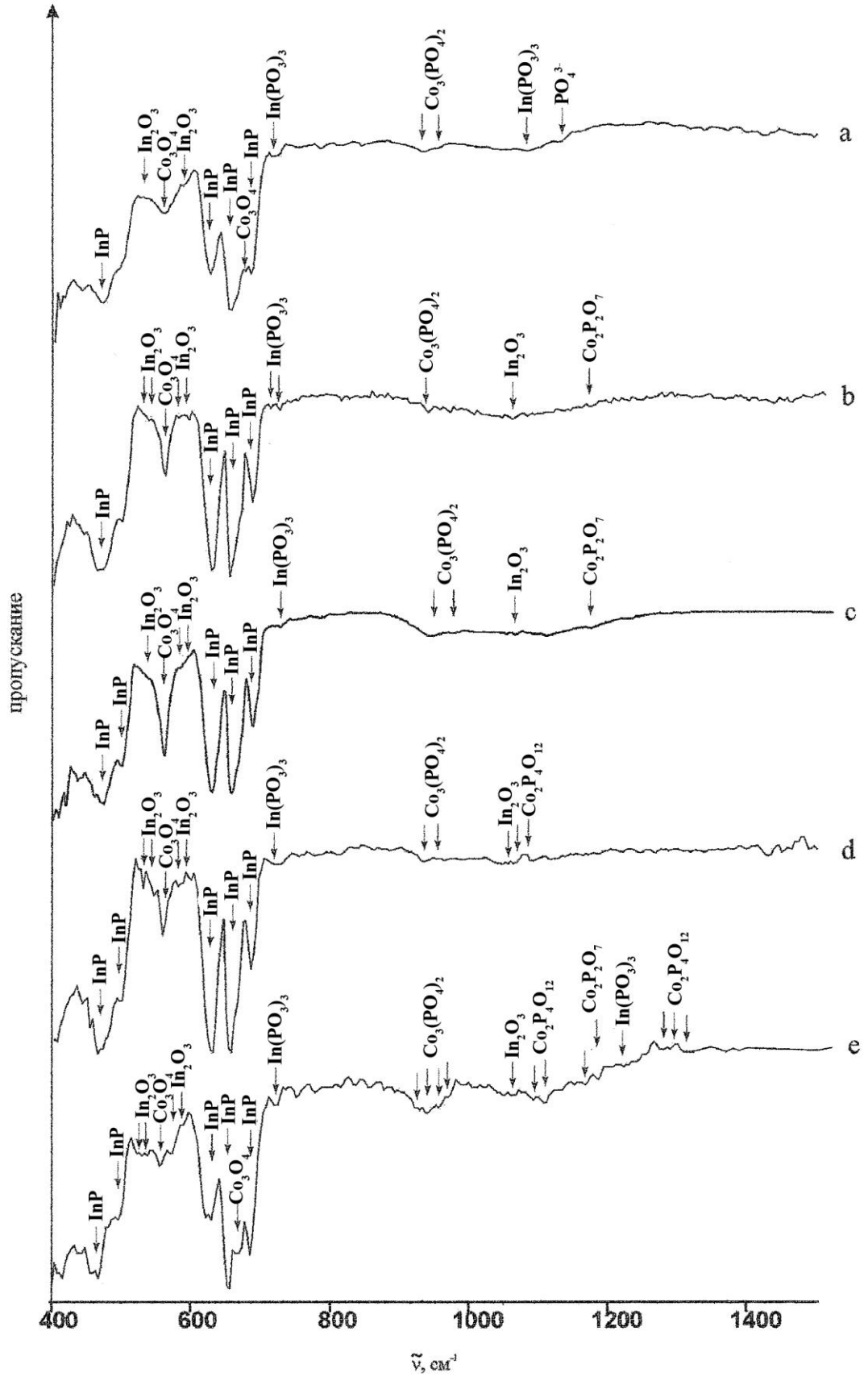
При увеличении температуры процесса происходит дальнейшая трансформация фосфатных полиэдров с появлением оптических колебательных мод, соответствующих индивидуальным фосфатам: индия InPO<sub>4</sub> (1060, 1092 см<sup>-1</sup>) и In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (787, 1025 см<sup>-1</sup>), никеля Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1083, 1140 см<sup>-1</sup>). При температуре 530 °С и выше в пленках фиксируется пирофосфат никеля Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (968 см<sup>-1</sup>), а при 550 °С идентифицируется Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (1020, 1112, см<sup>-1</sup>). Согласно данным ИКС (рис. 3.17, табл. 3.9) разнообразие образующихся фосфатов наблюдается и при окислении гетероструктур Co/InP: InPO<sub>4</sub> (980, 1025, 1060 см<sup>-1</sup>), In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (707, 750 см<sup>-1</sup>), Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (960 см<sup>-1</sup>), Co<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (1117, 1282, 1310 см<sup>-1</sup>), Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1194 см<sup>-1</sup>).

**Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
Ni(Co)/InP (данные ИКС) [298, 300, 301]**

Гетеро структура	Режим оксидиро- вания		Соединения (частоты, см <sup>-1</sup> )	
	T, °C	τ, мин.	InP	MeO
Ni/InP	неоксидированная		InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565)	NiO (430)
	510	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	NiO (430) Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (725) Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968)
	530	100	InP 625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	NiO (430) Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (725) Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968)
	550	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1020, 1112)
	590	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1020, 1112)
Co/InP	неоксидированная		InP (625, 653, 683)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (660 и 1460) CoO (590, 846)
	550	30	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (660 и 1460) CoO (590, 846) Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (550) Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960)
	550	60	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	CoO (590, 846) Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (550) Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1194)
	550	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1194)
	590	10	InP 625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	CoO (590, 846) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (660 и 1460) Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (550) Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1117, 1282, 1310)
	590	100	InP 625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (1060, 1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1025)	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1194) Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1117, 1282, 1310)



**Рис. 3.16.** ИК спектры пропускания неоксидированной и оксидированных гетероструктур Ni/InP в течение 100 мин. при температурах: 510 °С (а), 530 °С (b), 550 °С (с), 590 °С (d).

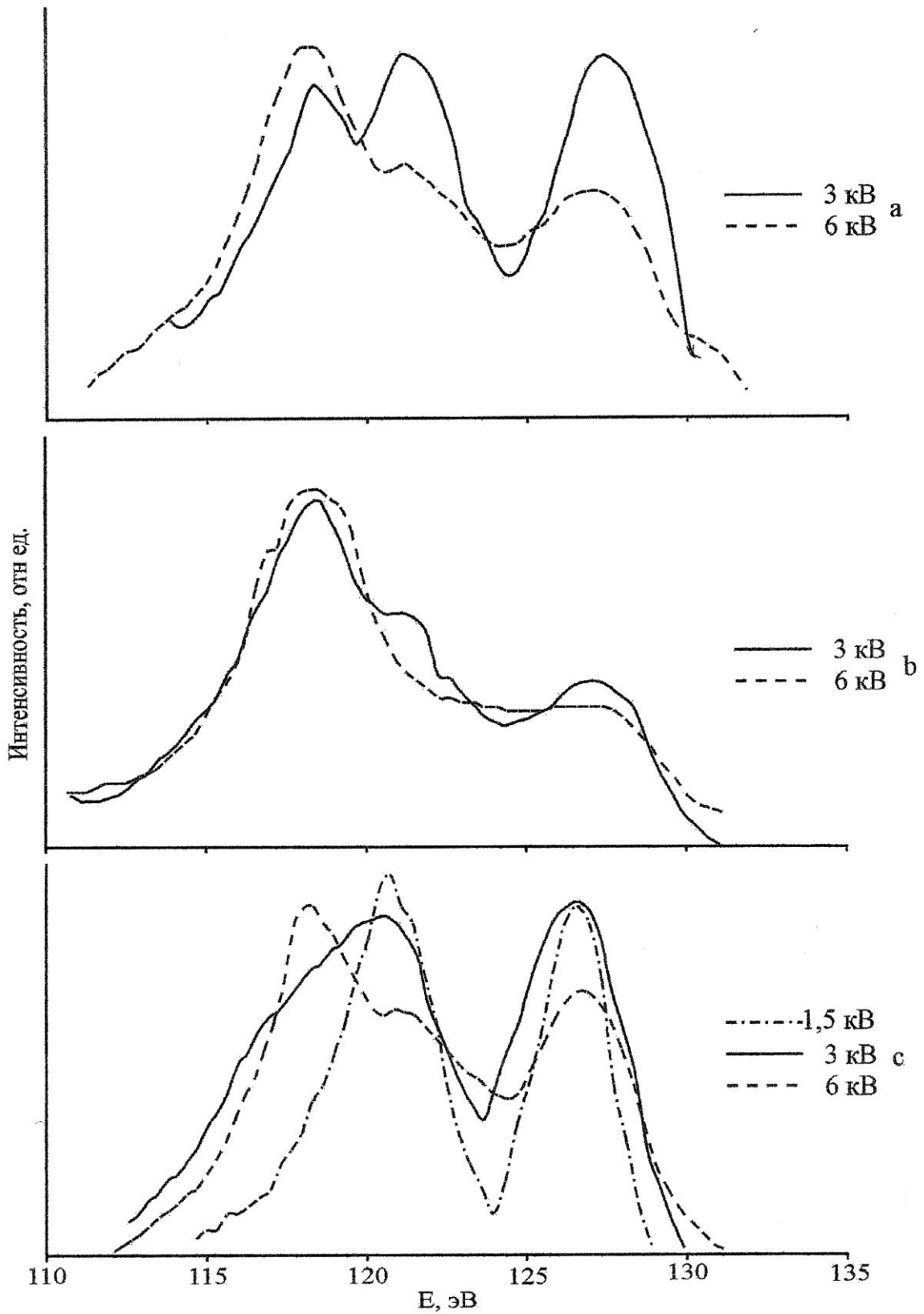


**Рис. 3.17.** ИК спектры пропускания гетероструктур Co/InP, окисированных в режимах: 550 °С, 30 мин. (а), 550 °С, 60 мин. (b), 550 °С, 100 мин. (c), 590 °С, 10 мин. (d), 590 °С, 100 мин (e).

Таким образом, можно утверждать, что в процессе термоокислирования гетероструктур Ni/InP и Co/InP образуются пленки, представляющие собой сложную смесь фосфатов. Для обоих типов образцов в пленках отмечается наличие  $\text{In}_2\text{O}_3$  и оксидов нанесенных металлов как в степени окисления +2, так и +3 ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ).

Согласно данным УМРЭС (рис. 3.18 и табл. 3.10) пленки, сформированные окислированием гетероструктур Ni/InP, обогащены фосфатами по сравнению с собственным оксидом на InP, что соответствует данным ИКС. При этом формирование фосфатного каркаса при хемостимулированном окислировании фосфида индия начинается при более низких температурах (согласно [331] термоокислирование InP при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $\text{InPO}_4$ ).

Установлено, что с самого начала формирования в оксидной пленке кислородной координации фосфора на  $\text{P}_{\text{L}2,3}$  – спектре фосфора возникает пик с энергией 126 эВ, отвечающий  $\text{InPO}_4$ . По мере увеличения количества связей фосфор - кислород растет интенсивность этого пика при одновременном смещении в сторону увеличения энергии, что и наблюдается с ростом времени окислирования (рис. 3.18, а и б). Доказательством формирования фосфатных групп является и фиксируемое смещение локализованных s-электронов фосфора на связь с кислородом, что приводит к смещению пика, отвечающего InP, со 119 эВ до 121 эВ (рис. 3.18, с). При движении к внутренней границе раздела количество фосфора увеличивается с одновременным уменьшением его координации кислородом (рис.3.18, а, переход от 3 к 6 kV), о чем говорит уменьшение интенсивности пика с энергией 126 эВ при возрастании интенсивности пика, отвечающего 119 эВ. Вблизи внутренней границы раздела была идентифицирована связь Ni–P (табл. 3.10), что может соответствовать фосфиду никеля, образовавшемуся в результате разложения переходной области  $\text{Ni}_x\text{In}_y\text{P}_z$ , формирующейся при магнетронном напылении металла. С увеличением времени окислирования происходит раскисление  $\text{Ni}_x\text{In}_y\text{P}_z$  до фосфатов.



**Рис. 3.18.**  $P_{L_{2,3}}$  - спектры фосфора в гетероструктурах Ni/InP, окисированных в режимах: 530°C, 100 мин. (а), 550°C, 30 мин. (б), 550°C, 100 мин (с).

Таблица 3.10

**Идентификация соединений по данным УМРЭС для оксидированных гетероструктур Ni/InP**

Температура, °С	Время, мин	Напряжение, kV		
		1,5	3	6
530	60	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	InP Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> P
550	60	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub>	InP P
550	100	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	InP Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> P

Результаты электрофизических измерений оксидированных гетероструктур Me/InP, представленные в таблице 3.11, показывают достаточно хорошие электрофизические характеристики образующихся сложных фосфатных пленок по сравнению с пленками, выращенными собственным оксидированием фосфида индия ( $\rho < 10^6$  Ом·см).

Таблица 3.11

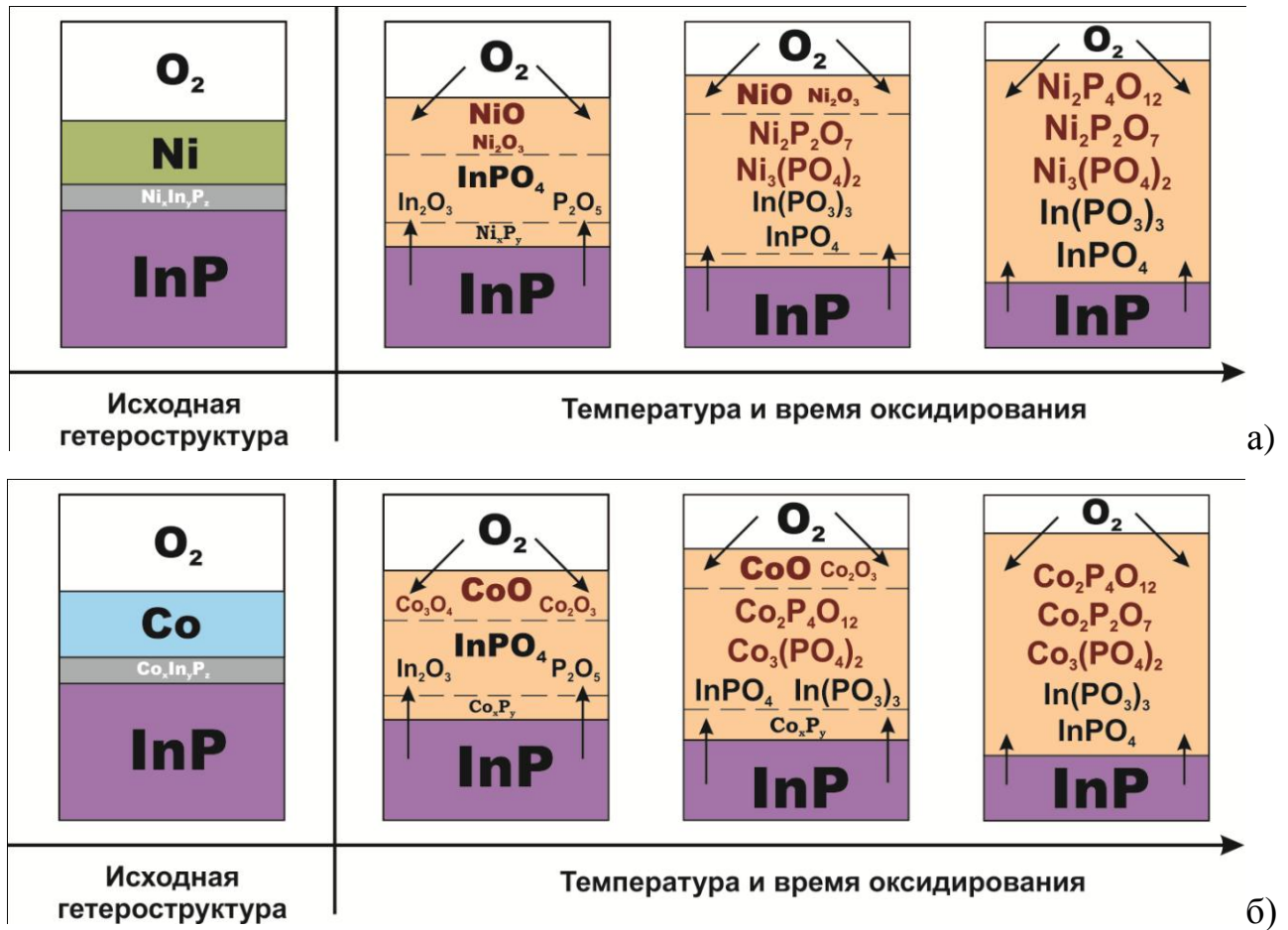
**Электрофизические свойства пленок, сформированных оксидированием гетероструктур Ni/ InP и Co/InP**

Гетероструктура	Режим оксидирования	$E_{пр.} \cdot 10^{-6}$ , В/см	$\rho \cdot 10^{-8}$ , Ом · см
Ni/ InP	510°C, 100 мин	0,2	9
	530°C, 30 мин	0,08	2
	550°C, 50 мин	1,7	22,6
	550°C, 80 мин	0,6	8
	550°C, 100 мин	0,3	4
	590°C, 100 мин	0,2	1,6
Co/InP	510°C, 100 мин	1,2	12
	530°C, 100 мин	1,2	11
	550°C, 30 мин	1,5	17
	550°C, 60 мин	0,6	7
	550°C, 100 мин	0,2	4
	590°C, 10 мин	1,0	8
	590°C, 100 мин	0,2	3,5



При самых высоких температурах и временах оксидирования наблюдается тенденция к падению сопротивления и электрической прочности пленок, что, видимо, связано с интенсивно протекающими процессами деструкции в жестких условиях.

С учетом вышеизложенного можно представить «фазовую» эволюцию формирующихся оксидных пленок в процессе термооксидирования гетероструктур Ni(Co)/InP в виде следующей схемы (рис. 3.19).



**Рис. 3.19.** Схемы эволюции гетероструктур Ni/InP (а) и Co/InP (б) в процессе термического оксидирования

Таким образом, при магнетронном формировании гетероструктур Me/InP за счет сильного взаимопроникновения элементов системы формируется активная граница раздела с переходной областью состава  $Me_xIn_yP_z$ , что, в свою очередь, «программирует» дальнейший процесс оксидирования. При распаде  $Me_xIn_yP_z$  в ходе оксидирования наблюдается преимущественное связывание d-металла с ани-

онным компонентом полупроводника, что подтверждается обнаружением фосфидов кобальта и никеля в пленках (данные РФА, УМРЭС).

По мере превращения слоя напыленного металла в оксид ( $\text{NiO}$  для никеля и  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  для кобальта) в результате его взаимодействия с компонентами полупроводника происходит быстрое образование оксидов индия и фосфора. Интенсивно протекающие транзитные взаимодействия при термоокислении гетероструктур  $\text{Ni/InP}$  и  $\text{Co/InP}$  способствуют быстрому росту концентраций реагентов для протекания реакций вторичного фазообразования и приводят к тому, что фосфатная координация кислородом фосфора ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) начинает формироваться при температурах, гораздо более низких, чем при собственном окислении  $\text{InP}$ . Разнообразие образующихся фосфатов ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  для  $\text{Ni/InP}$  и  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  для  $\text{Co/InP}$ ), их преимущественное содержание в пленках (данные ИКС, УМРЭС) обуславливает улучшение их электрофизических характеристик (удельное сопротивление достигает величины порядка  $10^9$  Ом · см).

Характерной чертой рассматриваемых процессов является образование оксидов металлов в нестабильной в данных условиях степени окисления ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), как и при окислении магнетронно сформированных гетероструктур  $\text{Me/GaAs}$ .

Значения ЭЭА процессов окисления гетероструктур  $\text{Ni/InP}$  и  $\text{Co/InP}$ , превышающие ЭЭА собственного окисления  $\text{InP}$ , при одновременном относительном увеличении толщины пленок по сравнению с собственным оксидом до 55 % для  $\text{Ni/InP}$  и до 60 % для  $\text{Co/InP}$  позволяют говорить о транзитном характере хемостимулирующего действия образующихся оксидов никеля и кобальта [323, 333].

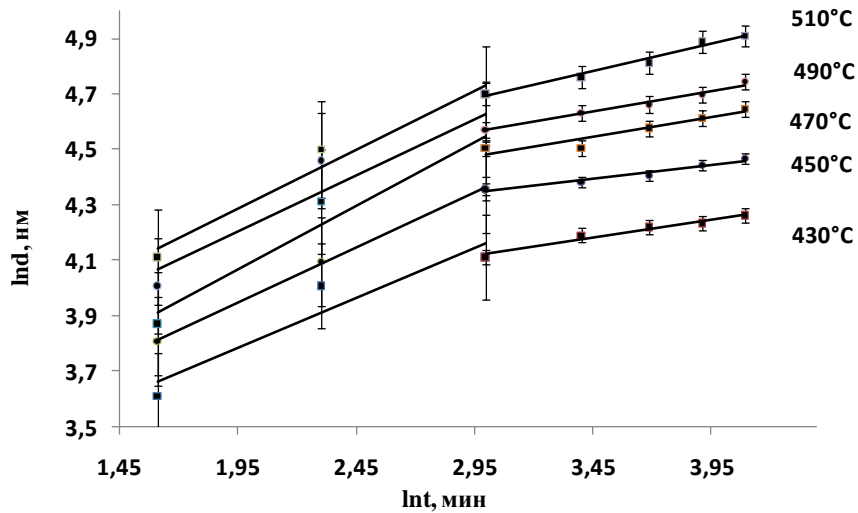
### 3.4. Формирование наноразмерных пленок окислением гетероструктур



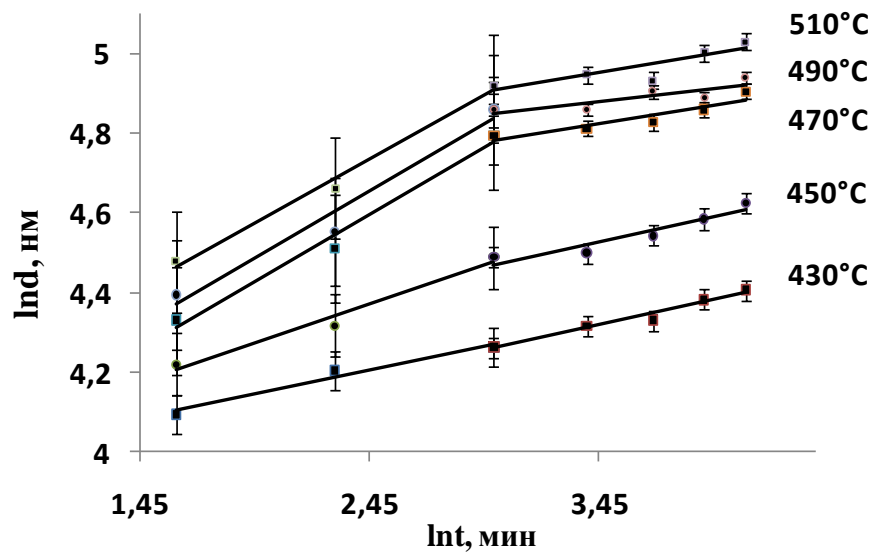
Ванадий, в отличие от никеля и кобальта, имеет две устойчивые степени окисления +5 и +4, и для него в температурном диапазоне окисления полу-

проводников (450-590 °С) характерен легкий переход из состояния со степенью окисления +5 в состояние со степенью окисления +4 и обратно за счет несимметричного строения металл-кислородных полиэдров  $V_2O_5$  [217, 222]. Это позволяет ожидать для ванадия реализации хемостимулирующего действия в процессе оксидирования полупроводников по каталитическому механизму. Оксид ванадия  $V_2O_5$ , в отличие от оксидов никеля и кобальта, обладает кислотными свойствами и в соответствующих солях ванадий содержится в анионе. Ванадат-анионы изоструктурны фосфат-анионам и арсенат-анионам, и вследствие этого возможно замещение атомов фосфора (мышьяка) на атомы ванадия в фосфатном (арсенатном) каркасе пленок, либо встраивание ванадатных групп в целом, что не приведет к ухудшению свойств образующихся при термооксидировании фосфида индия (арсенида галлия) пленок.

На рис. 3.20–3.21 приведены кинетические кривые оксидирования магнетронно сформированных гетероструктур V/GaAs с разной толщиной слоя металла на поверхности. Кинетические параметры, рассчитанные с использованием уравнения  $d=(k\tau)^n$  [271], приведены в таблице 3.12. Термооксидирование гетероструктур V/GaAs со слоем металла в 50 нм происходит в два этапа (рис. 3.20). Основной прирост толщины пленки происходит на первом этапе процесса в течение 15-20 минут ( $n_{ср.}(I) = 0,16$  и  $\text{ЭЭА}(I) = 190$  кДж/моль). На втором этапе оксидирования рост пленки сильно замедляется и происходит уменьшение  $n_{ср.}$  до 0,05 ( $\text{ЭЭА}(II) = 635$  кДж/моль, табл.3.12). Уменьшение толщины слоя напыляемого ванадия до 25 нм незначительно изменяет кинетику процесса.



**Рис. 3.20.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур V(50 нм)/GaAs в интервале температур 430-510 °С.



**Рис. 3.21.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур V(25 нм)/GaAs в интервале температур 430-510 °С.

**Кинетические параметры процессов термоокисидирования гетероструктур  
V(25 и 50 нм)/GaAs и V(25 и 15 нм)/InP**

Гетеро структура	Т, °С	n±Δn		n <sub>ср</sub> ± Δn <sub>ср</sub>		ЭЭА, кДж/моль	
		I этап	II этап	I этап	II этап	I этап	II этап
<b>V(50)/GaAs</b>		I этап	II этап				
	430	0,07±0,003	0,06±0,002	0,16±0, 006	0,05±0, 002	190	635
	450	0,11±0,004	0,07±0,003				
	470	0,28±0,011	0,02±0,001				
	490	0,23±0,009	0,06±0,002				
510	0,13±0,005	0,04±0,002					
<b>V(25)/GaAs</b>		I этап	II этап				
	430	0,30±0,01	0,16±0,006	0,23±0, 01	0,09±0, 008	205	336
	450	0,20±0,01	0,12±0,005				
	470	0,27±0,01	0,11±0,001				
	490	0,33±0,02	0,01±0,021				
510	0,40±0,01	0,05±0,013					
<b>V(25)/InP</b>	500	0,19±0,07		0,27±0,03		40	
	520	0,26±0,01					
	540	0,29±0,03					
	560	0,31±0,04					
	590	0,28±0,01					
<b>V(15)/InP</b>	500	0,33±0,07		0,37±0,05		45	
	520	0,25±0,05					
	540	0,28±0,01					
	560	0,47±0,04					
	590	0,51±0,06					
<b>Эталон GaAs, собственное окисидирование</b>			ЭЭА=110 кДж/моль				
<b>Эталон InP, собственное окисидирование</b>			ЭЭА = 273 кДж/моль				

О смене механизма окисидирования со временем и в данном случае свидетельствует излом на кинетических кривых (рис. 3.21). Основной прирост толщины пленки опять-таки происходит на первом этапе окисидирования ( $n_{ср.} = 0,23$  и ЭЭА(I) = 205 кДж/моль, табл.3.12). На втором участке рост пленки значительно замедлен и  $n_{ср.}$  составляет 0,09, а эффективная энергия активации – 336 кДж/моль. Относительное увеличение толщины пленок, рассчитанное по формуле 2.10, по сравнению с собственным окисидированием арсенида галлия для гетероструктур

V(25 нм)/GaAs составляет порядка 65 – 70 % на первом этапе оксидирования, и 10 – 20 % на втором этапе (табл. 3.13).

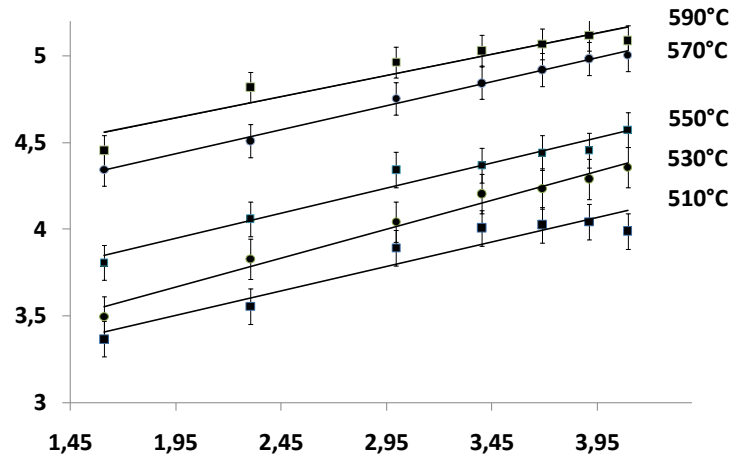
Таблица 3.13.

**Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термооксидировании гетероструктур V/GaAs V/InP в сравнении с оксидированием немодифицированных GaAs и InP**

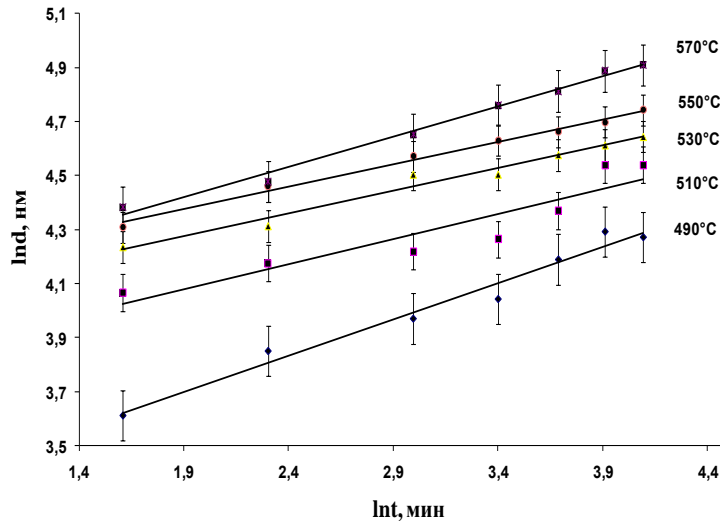
Гетероструктура	Т, С°	Относительный прирост толщины оксидных пленок в зависимости от времени оксидирования, %				
		10 мин	20 мин	30 мин	50 мин	60 мин
V(25 нм)/ GaAs	450	32	45	14	10	12
	490	56	68	15	12	11
	510	62	71	18	16	15
V(25 нм)/InP	500	59	62	80	76	63
	540	72	76	83	84	81
	560	77	85	95	100	98

Значения  $n_{ср}$ , значительно меньше 0,5 как на I, так и на II участках процесса оксидирования, сходны для систем Co/InP, Ni/InP, Ni/GaAs, в которых определяющим процессом являются вторичные твердофазные взаимодействия оксидов, причем диффузия газообразного окислителя не играет существенной роли, а определяющий процесс лимитируется диффузией в твердой фазе [115].

Термооксидирование гетероструктур V/InP со слоями ванадия в 25 и 15 нм осуществляется без изменения механизма процесса во времени (рис. 3.22, 3.23). При этом в обоих случаях наблюдается резкое снижение ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием полупроводника (табл. 3.12), причем величина ЭЭА практически не изменяется при уменьшении толщины слоя металла почти в два раза. Такие низкие значения ЭЭА в топохимических реакциях согласно [330] характерны для каталитических реакций, что может иметь место в исследуемом процессе с учетом относительного увеличения толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием InP до 100% при 560 °С (табл. 3.13). Значения  $n$  ниже 0,5 (табл. 3.12) характерны для процессов оксидирования, в которых определяющим процессом является твердофазное взаимодействие.



**Рис. 3.22.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур V(15 нм)/InP в интервале температур 500-590 °С.



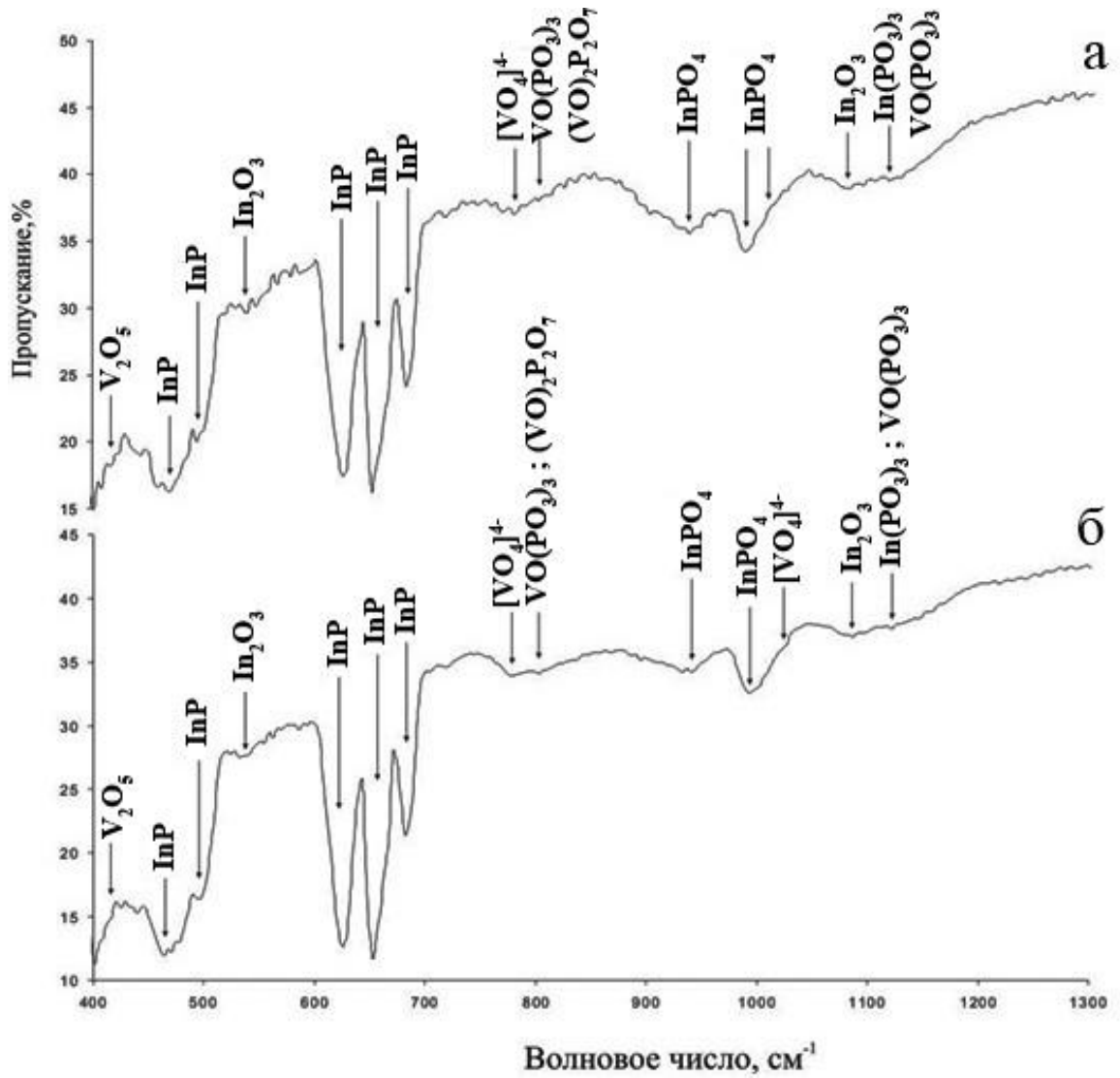
**Рис. 3.23.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур V(25 нм)/InP в интервале температур 500-590 °С.

Согласно [172] на внутренней границе раздела металл-полупроводник образуется переходный слой переменного состава  $V_xA_y^{III}B_z^V$ , но, в отличие от никеля и кобальта, для ванадия не характерно образование низкотемпературных (менее 300 °С) фаз  $V_xA^{III}B^V$ . Химические взаимодействия в переходной области  $V_xA_y^{III}B_z^V$  начинают осуществляться при температурах выше 450 °С с преимущественным образованием  $VB^V$ , однако могут образовываться и интерметаллиды  $VA^{III}$  [179].

Образование на внутренней границе раздела металл-полупроводник переходной области  $V_xA_y^{III}B_z^V$  с последующим распадом на бинарные соединения в определенной мере препятствует диффузии компонентов подложки к внешней границе раздела и увеличивает стадийность процесса в целом. Согласно [334] диаграмма состояния системы V-In характеризуется расслоением почти по всей оси состава, а элетроотрицательность ванадия и индия практически одинакова (1,45 и 1,49 соответственно [216]), вследствие чего образование соединений типа  $VA^{III}$  для гетероструктур V/InP при термической трансформации  $V_xA_y^{III}B_z^V$  в интервале температур оксидирования не характерно. По сравнению с арсенидами термическая устойчивость фосфидов ванадия значительно ниже [243, 335], что способствует их быстрому раскислению с образованием фосфатов различного состава. Значительный вклад в быстрый распад фосфидов ванадия вносит и гораздо более высокое сродство фосфора к кислороду в сравнении с мышьяком ( $\Delta H_{298}^{\circ}(P_4O_{10}) = -3041$  кДж/моль [243]), что делает возникновение связей P-O энергетически очень выгодным.

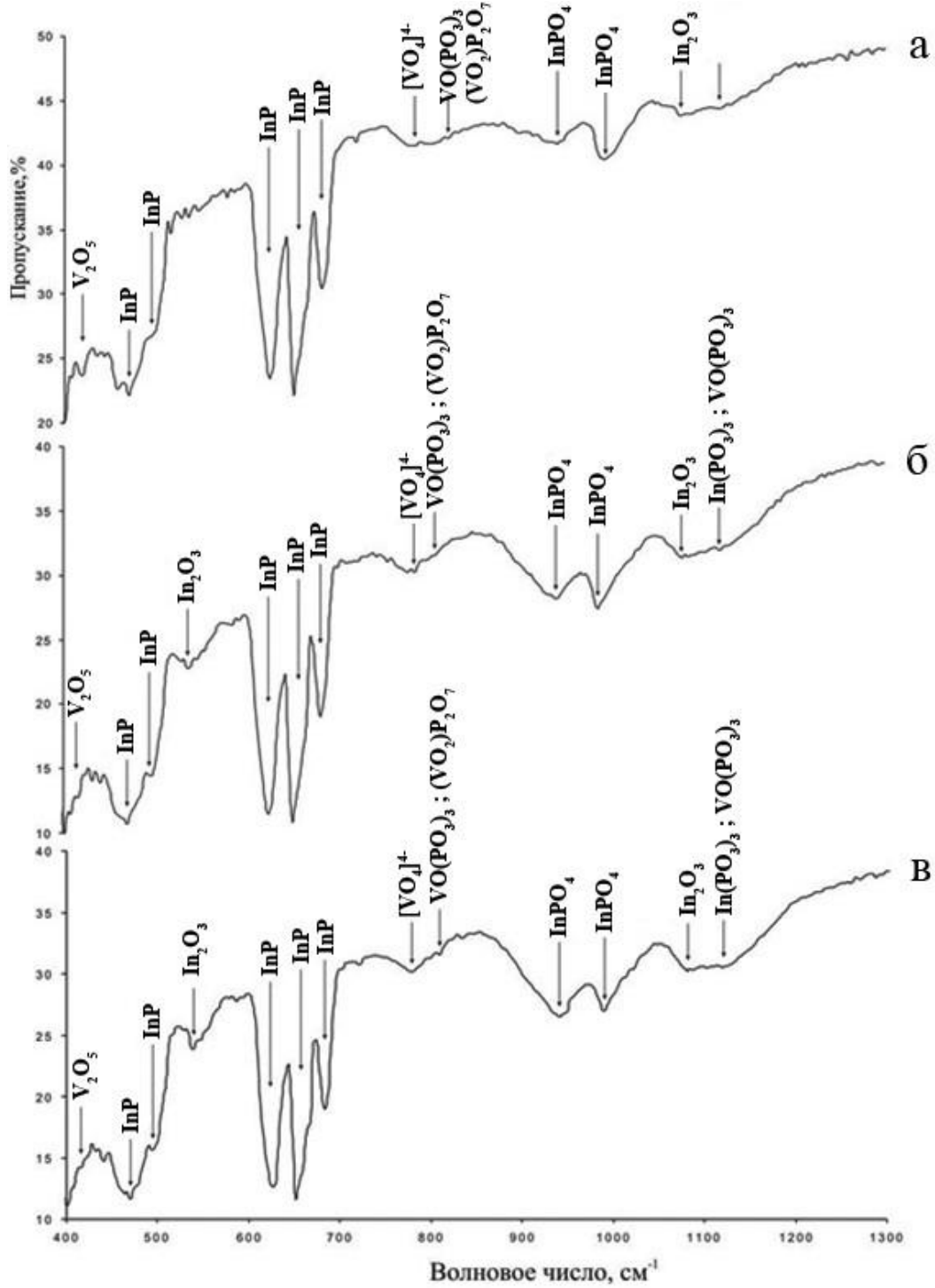
По данным ИКС (рис. 3.24 и 3.25, табл. 3.14) в пленках, сформированных оксидированием гетероструктур V(25 нм)/InP, присутствуют полосы поглощения, отвечающие  $V_2O_5$  ( $\nu = 412$   $cm^{-1}$ ) и ванадату  $[VO_4]^{3-}$  ( $\nu = 788$  и  $804$   $cm^{-1}$ ) [298]. Минимумы пропускания  $InPO_4$  ( $\nu = 952, 980$   $cm^{-1}$ ) с увеличением времени оксидирования значительно усиливаются по интенсивности (рис. 3.25, спектры а, в). С возрастанием параметров синтеза на спектрах более отчетливо проявляются минимумы пропускания сложных фосфатов  $\alpha-VO(PO_3)_3$  ( $\nu = 1142$   $cm^{-1}$ ) и  $(VO)_2 P_2O_7$  ( $\nu = 825$   $cm^{-1}$ ), что свидетельствует об интенсификации вторичных твердофазных взаимодействий вследствие ускоренного накопления в пленках соответствующих оксидов.





**Рис. 3.24.** ИК спектры пропускания гетероструктур V(25 нм)/InP, окисленных в режимах: 500 °С, 50 мин (а) и 590 °С, 50 мин (б).

Интенсивность минимумов пропускания, отвечающих ванадату, остаётся практически постоянной как при изменении температуры, так и времени процесса, что позволяет предположить наличие квазистационарного состояния для концентрации ванадатов. Для окисленных образцов с большей толщиной слоя ванадия интенсивность полос поглощения ванадатов несколько выше.



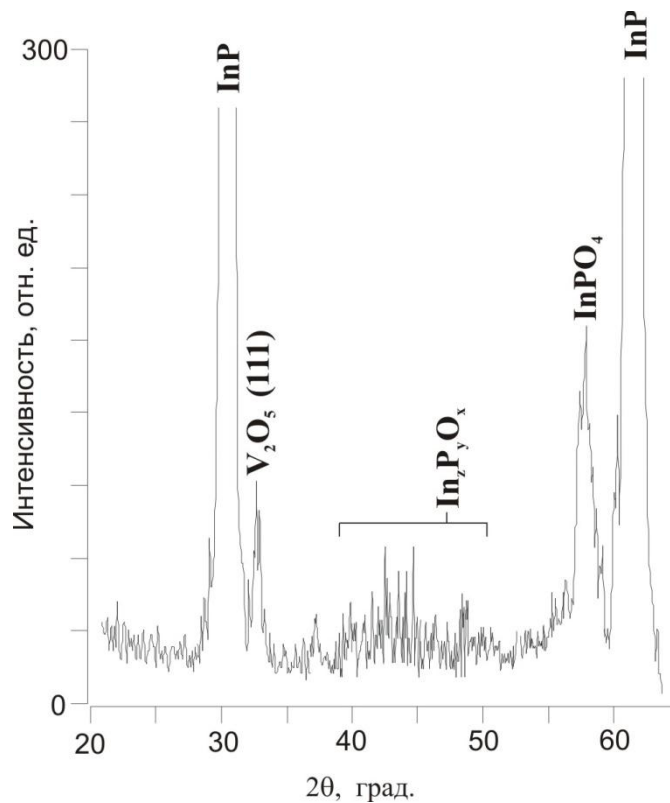
**Рис. 3.25.** ИК спектры пропускания гетероструктур V(25 нм)/InP, окисированных в режимах: 540 °С, 5 мин (а), 540 °С, 20 мин (б), 540 °С, 50 мин (в).

**Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
V/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (данные ИКС) [298, 300, 301]**

Гетеро- структура	Режим оксиди- рования		Соединения (частоты, см <sup>-1</sup> )	
	T, °C	τ, мин.	InP	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
V(25 нм)/InP	20	0	InP (625, 653, 683)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412)
	500	50	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (952, 980) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1025)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) α-VO(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825, 1265) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788)
	590	50	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (952, 980) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1025)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) α-VO(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825, 1265) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788)
	540	5	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (952, 980) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1025)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) α-VO(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1142) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788)
	540	20	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (952, 980) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1025)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) α-VO(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825, 1265) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788)
	540	50	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565) InPO <sub>4</sub> (952, 980) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1025)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) α-VO(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825, 1265) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788)
V(25 нм)/GaAs	20	0	GaAs (440, 520)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412)
	510	20	GaAs (440, 520) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (475, 525, 675) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920—930, 1020)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788, 826)
	510	100	GaAs (440, 520) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (475, 525, 675) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920—930, 1020) [AsO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (790 – 900)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (412) [VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> (788, 826)

Согласно данным ИКС (табл. 3.14) в оксидных пленках, выращенных термооксидированием гетероструктур V/GaAs, присутствует оксид галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\nu = 475, 525, 675 \text{ см}^{-1}$ ), фиксируются V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\nu = 412 \text{ см}^{-1}$ ) и ванадаты [VO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> ( $\nu = 788, 826 \text{ см}^{-1}$ ) [298]. Арсенат галлия ( $\nu = 790 - 900 \text{ см}^{-1}$ ) образуется только при большой выдержке образцов в окислительной атмосфере (более 60 мин).

Рентгенофазовый анализ оксидированных гетероструктур V(25)/InP показал наличие в пленках  $V_2O_5$  и  $InPO_4$  (рис. 3.26), что коррелирует с данными ИКС. Для  $InPO_4$  атомное отношение O/P равно 4. В [106] собственные оксидные пленки на InP характеризовались атомным соотношением O/P, близким к 3, что было интерпретировано как полифосфаты или метафосфаты. Наличие достаточно широкой области рефлексов низкой интенсивности на рентгенограммах (рис. 3.26) может объясняться присутствием различных полифосфатов в пленках. При температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и небольших временах оксидирования в пленках фиксируется фосфид ванадия VP ( $d = 1,515; 1,352\text{ нм}$ ).



**Рис. 3.27.** Дифрактограмма гетероструктуры V(25 нм)/InP, оксидированной в режиме  $560^\circ\text{C}$ , 30 мин.

Согласно данным РФА во всех плёнках, сформированных термооксидированием гетероструктур V/GaAs, фиксируются межплоскостные расстояния оксида галлия  $Ga_2O_3$  ( $d = 6,117; d = 2,362; d = 1,791; d = 1,626\text{ нм}$ ), оксида мышьяка  $As_2O_3$  ( $d = 3,243; d = 2,524; d = 1,551\text{ нм}$ ), а также самой подложки GaAs ( $d = 3,267\text{ нм}$ ). Помимо этого в образцах наряду с  $VO_2$  ( $d = 2,253\text{ \AA}$ ) и  $V_2O_5$  ( $d = 2,261\text{ \AA}; d = 3,386$

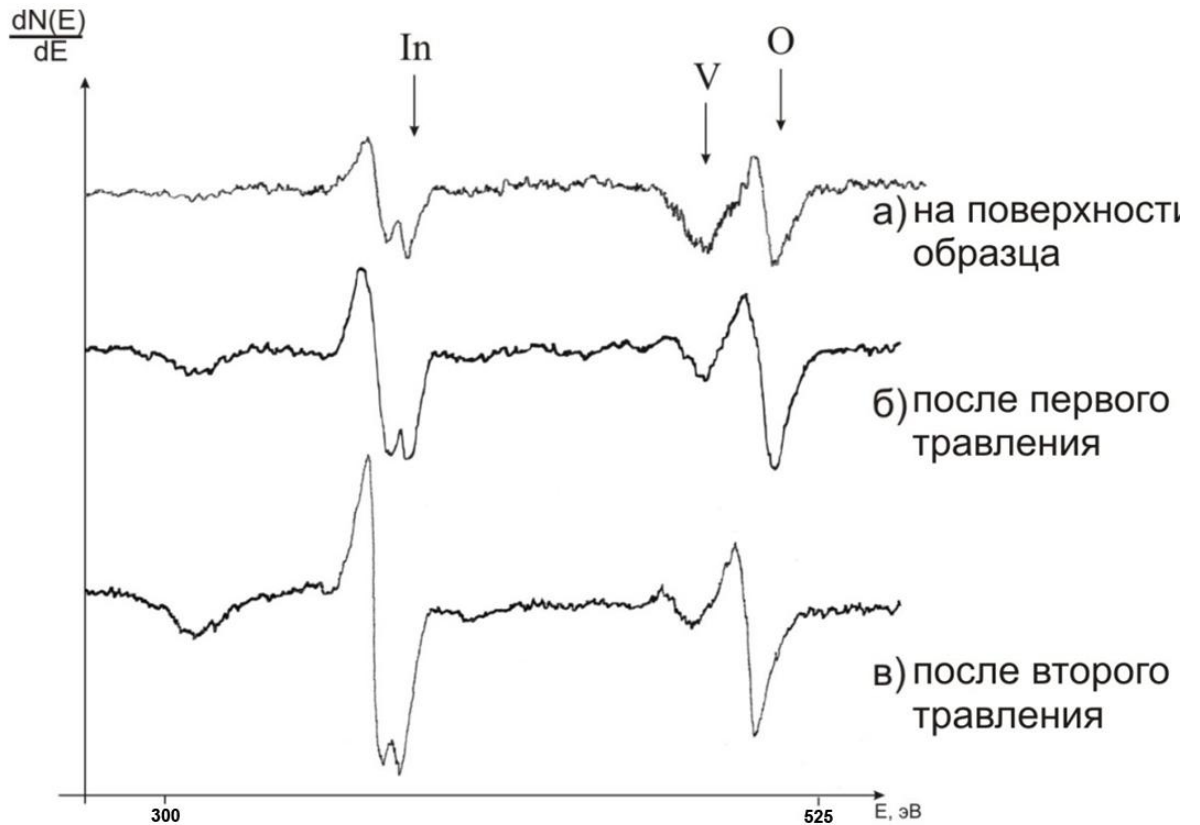
нм). присутствуют и другие кислородные соединения ванадия:  $V_3O_7$  ( $d = 5,505$ ;  $d = 3,143$ ;  $d = 3,018$ ;  $d = 2,959$  нм),  $V_4O_9$  ( $d = 2,637$ ;  $d = 2,186$  нм); после оксидирования при больших временах экспозиции (100 мин) отмечено присутствие  $As_2O_5$  ( $d = 3,576$  нм). Содержание оксида галлия  $Ga_2O_3$  в пленках растет с увеличением температуры и времени оксидирования гетероструктур V/GaAs.

Методом ОЭС было исследовано распределение элементов как на поверхности образца V/InP, оксидированного при  $500^\circ\text{C}$  в течение 10 минут, так и по глубине пленки после ионного травления (рис. 3.27). На поверхности пленки (рис. 3.27, спектр а) ярко выражен дуплет индия, причем со смещением пиков в область низких энергий связи относительно чистого индия до 394 и 401 эВ [336] соответственно, что позволяет говорить о наличии в поверхностной области образца оксида индия  $In_2O_3$ . Наличие элемента подложки на поверхности пленки позволяет сделать вывод об интенсивной диффузии индия к внешней границе раздела в процессе термооксидирования. Ванадий также присутствует в окисленном состоянии, что подтверждается смещением в сторону меньших энергий (до 471 эВ) пика чистого ванадия с энергией 473 эВ.

После первого ионного травления (рис.3.27, спектр б) в атмосфере аргона интенсивность пика индия несколько увеличилась, произошло смещение пиков в сторону больших энергий к характерным для фосфата индия  $InPO_x$  значениям 396 и 404 соответственно [336]. Это свидетельствует об образовании различных фосфатов даже при таком небольшом времени оксидирования, что коррелирует с данными ИКС и РФА. Образование фосфатов подтверждается увеличением интенсивности и смещением пика кислорода в сторону большей энергии на 1 эВ.

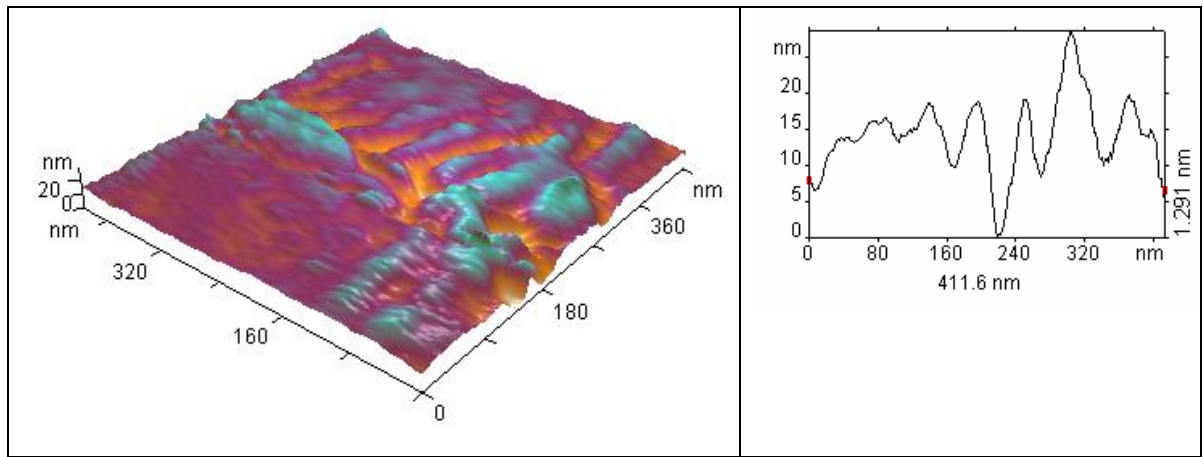
На оже-спектре после второго ионного травления (рис.3.27, спектр в) интенсивность дуплета индия усиливается и начинается изменение относительной интенсивности малых пиков, составляющих дуплет. Значительная интенсивность пика кислорода при уменьшающейся интенсивности пика ванадия свидетельствует о преобладании на данной глубине фосфатов и полифосфатов, что характерно для средней области пленки. Это хорошо согласуется с данными лазерной эллип-

сометрии, согласно которой толщина исследуемой пленки с учетом погрешности измерения составляет 55-58 нм.

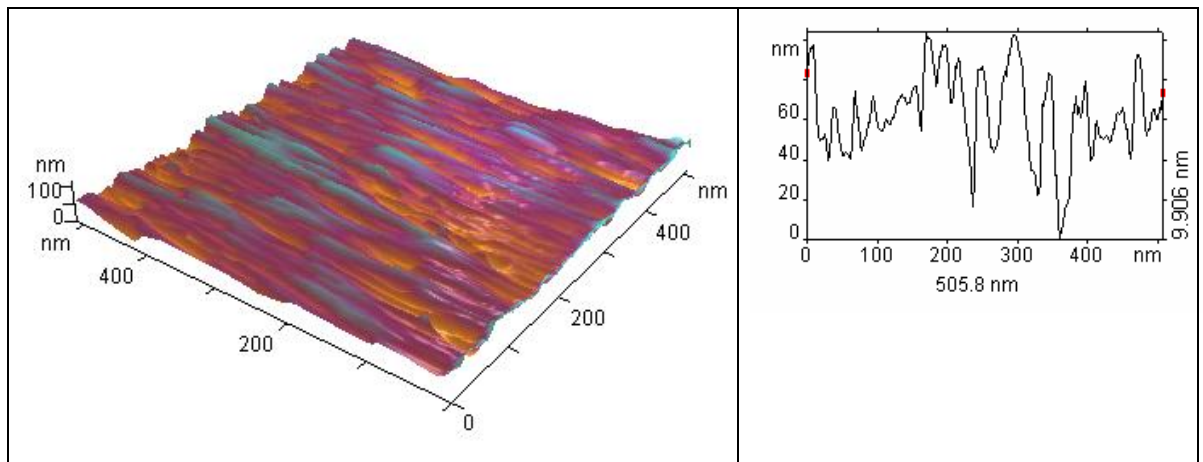


**Рис. 3.27.** Оже-спектр гетероструктуры V(15 нм)/InP, оксидированной в режиме 500 °С, 10 мин.

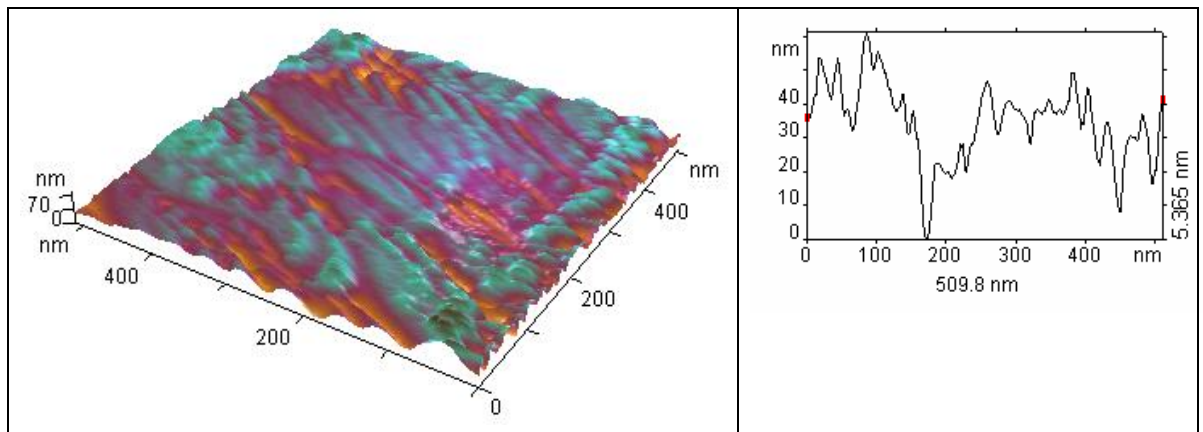
По данным АСМ для неоксидированной гетероструктуры V(50 нм)/GaAs перепад высот не превышает 30 нм (рис. 3.28, а). Латеральные размеры неоднородностей рельефа находятся в интервале 180-220 нм, на границах неоднородностей угол рельефа (градиент высоты) составляет 40-65°. Среднее значение шероховатости составляет около 2 нм. После оксидирования в течение 20 мин при температуре 510 °С рельеф поверхности имеет максимальный перепад высот порядка 100 нм, который в данной области сканирования не является характерным; наиболее вероятный перепад высоты рельефа не превышает 60 нм (рис. 3.28, б). Среднее значение шероховатости возрастает до 10 нм, на границах неоднородностей угол рельефа составляет 60-75°.



а)



б)



в)

**Рис. 3.28.** АСМ-изображения поверхности неоксидированной гетероструктуры V(50 нм)/GaAs (а) и оксидированной в режимах: 510 °С, 20 мин. (б), 510 °С, 100 мин. (в).

При времени экспозиции образца в 100 мин при той же температуре морфология поверхности отражает зёрненную структуру с низкой шероховатостью по-

рядка 6 нм (рис. 3.28, в). На границе отдельных неоднородностей угол рельефа находится в интервале  $30-60^{\circ}$ , что также свидетельствует о снижении шероховатости поверхности в сравнении с образцом, оксидированным в течение 20 минут. Рельеф имеет максимальный перепад высот порядка 60 нм, однако наиболее характерным в области сканирования является перепад высот около 30 нм.

По электрофизическим характеристикам пленки, сформированные оксидированием гетероструктур V/GaAs слабо отличаются от собственного оксида на GaAs. Электрическая прочность составляет  $4 - 7 \cdot 10^5$  В/см, что связано с отсутствием в пленках арсенатов при большинстве режимов синтеза и преимущественным содержанием в них оксида галлия, обладающего полупроводниковыми свойствами [4]. Для пленок, выращенных оксидированием V/InP, электрофизические характеристики улучшаются по сравнению с собственным оксидом: электрическая прочность достигает значений  $1,6-1,8 \cdot 10^6$ , В/см, а удельное сопротивление –  $1,5 \cdot 10^9$ , Ом · см (табл. 3.15). Это объясняется увеличением содержания в пленках фосфатов и полифосфатов различного состава (данные ИКС, РФА) [58].

Таблица 3.15

**Электрофизические свойства пленок, сформированных оксидированием гетероструктур V(25 нм)/InP**

Режим оксидирования	$E_{пр} \times 10^{-6}$ , В/см	$\rho \times 10^{-8}$ , Ом · см
500°C, 60 мин	0,5	8,2
520°C, 60 мин	1,6	13,5
540°C, 60 мин	1,8	15,1
560°C, 60 мин	0,65	9,7
590°C, 60 мин	0,09	3,2

Таким образом, на основании вышеизложенного можно установить эволюцию магнетронно сформированных гетероструктур V/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в процессе термооксидирования (рис. 3.29).



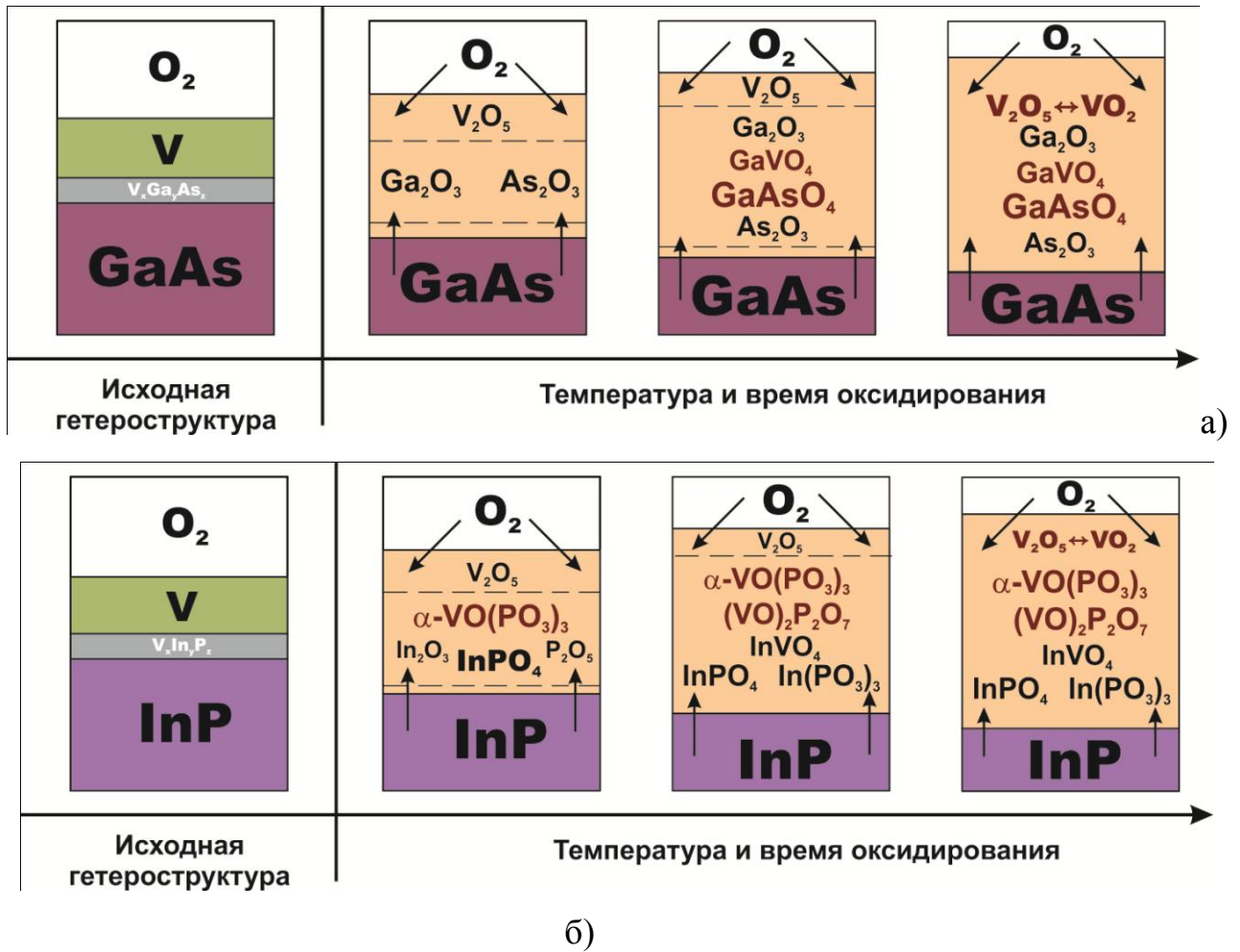


Рис. 3.29. Схемы эволюции гетероструктур V/GaAs (а) и V/InP (б) в процессе термического оксидирования

При формировании гетероструктур  $V/A^{III}B^V$  на границе раздела образуется переходная область переменного состава  $V_xA_y^{III}B_z^V$ , которая в достаточной мере «программирует» дальнейший процесс оксидирования. В ходе термической трансформации  $V_xA_y^{III}B_z^V$  на арсениде галлия образуются арсениды и интерметаллиды, тогда как на фосфиде индия следует ожидать распада  $V_xA_y^{III}B_z^V$  преимущественно до фосфидов вследствие близких значений электроотрицательности ванадия и индия (1,45 и 1,49 соответственно [216]) и отсутствия соединений между ними на диаграмме состояния (расслоение в широком интервале составов [334]).

Интенсивно протекающие транзитные взаимодействия оксидов ванадия (для GaAs) с компонентами подложки в процессах оксидирования приводят к значительно большей окисленности  $A^{III}$  ( $Ga_2O_3$ ) и  $B^V$  ( $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ) по сравнению с

собственным оксидированием полупроводника в тех же условиях (РФА, ИКС). Арсенат галлия, являющийся продуктом вторичного взаимодействия соответствующих оксидов, при оксидировании гетероструктур V/GaAs формируется в гораздо более мягких режимах, нежели при собственном оксидировании GaAs. Вследствие химической природы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ванадий включается в формирующиеся каркасы наноразмерных пленок в виде ванадата GaVO<sub>4</sub>, что с учетом изоструктурности [VO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> и [AsO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> благоприятно сказывается на свойствах пленок.

Для гетероструктуры V/InP при значении  $n_{cp} < 0,5$  ЭЭА процесса резко снижается (более чем в 6 раз) по сравнению с ЭЭА собственного оксидирования фосфида индия, а относительный прирост толщины пленок достигает 100%. Это позволяет говорить о каталитическом механизме действия образующегося V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в процессе термооксидирования V/InP. В данном случае наблюдается малый расход катализатора в течение термооксидирования, практически не зависящий от толщины нанесенного слоя ванадия, свидетельствующий о его регенерации в каталитическом цикле  $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ .

При взаимодействии образующегося при окислении наноразмерного слоя металла V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с компонентами подложки InP по каталитическому типу происходит резкое нарастание концентраций оксидов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При этом в системе быстро начинают развиваться вторичные взаимодействия с образованием фосфата индия. Вследствие химической природы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ванадий включается в формирующиеся фосфатные каркасы наноразмерных пленок как в виде ванадата InVO<sub>4</sub>, так и в виде фосфатов ванадила VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, что объясняется гораздо большей кислотностью оксида фосфора по сравнению с оксидом мышьяка. Разнообразие образующихся фосфатов, значительное увеличение их содержания в пленках (данные ИКС, РФА) обуславливают улучшение электрофизических характеристик последних (удельное сопротивление достигает величины порядка 10<sup>9</sup> Ом · см).

Необходимо отметить, что транзитный механизм оксидирования гетероструктур V/GaAs обусловлен влиянием природы полупроводниковой подложки и характером химических взаимодействий на интерфейсе. Арсениды и фосфины,

являющиеся продуктами термической трансформации переходной области  $Me_xA_y^{III}B_z^V$ , сильно различаются по своей термической устойчивости. Согласно [222, 337] у фосфидов намного ярче выражена склонность к термической диссоциации с отщеплением летучего компонента (фосфора) в сравнении с арсенидами, что способствует их быстрому раскислению. Большой вклад в разложение фосфидов с образованием связей P–O вносит и ярко выраженное сродство фосфора к кислороду. Разложение же переходной области для гетероструктур V/GaAs затруднено вследствие большей термической устойчивости арсенидов ванадия, что приводит к возникновению определенного диффузионного барьера и, в значительной мере, изменяет природу активных центров окисления компонентов полупроводника. Кроме того, хотя в работе не обнаружено образование соединений типа  $VA^{III}$  при распаде  $Me_xA_y^{III}B_z^V$ , полностью нельзя исключить возможность их появления, которое следует ожидать прежде всего в случае V/GaAs (уже при 495 °C в системе ванадий-галлий образуется соединение  $Ga_{41}V_8$  [336]).

### 3.5. Выводы к главе 3

1. Установлено, что образующаяся на интерфейсе при магнетронном формировании гетероструктур d-Me/InP(GaAs), где d-Me = Ni, Co, V, переходная область  $Me_xA_y^{III}B_z^V$  определяет начальный этап (до полного превращения слоя металла в оксид) окисления исследуемых гетероструктур. Термическая трансформация  $Me_xA_y^{III}B_z^V$  на GaAs для всех металлов сопровождается образованием преимущественно арсенидов и, возможно, интерметаллидов. Переходные слои на фосфиде индия с участием никеля и кобальта распадаются аналогично, а для ванадия ввиду его химической природы характерно образование только фосфидов.

2. Более высокая энергия распыляемых частиц при магнетронном методе (в сравнении с вакуумно-термическим) формирования гетероструктур Ni(Co)/GaAs в рамках одного способа введения хемостимулятора способствует образованию более протяженной переходной области  $Me_xGa_yAs_z$ , интенсифицирует химическое взаимодействие металла с полупроводником с преимущественным образованием

арсенидов. NiAs при магнетронном нанесении металла присутствует в пленках практически при всех режимах оксидирования, тогда как в случае вакуумно-термического – только при низких температурах и малых временах процесса (РФА). Магнетронное формирование гетероструктур способствует стабилизации оксидов наносимых металлов в неустойчивой степени окисления  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , тогда как при вакуумно-термическом напылении металлы присутствуют в пленках в виде наиболее стабильных оксидов NiO и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;

3. Установлен транзитный механизм оксидирования для всех исследуемых гетероструктур, за исключением V/InP, о чем свидетельствуют значения ЭЭА, сравнимые либо превышающие ЭЭА процессов собственного оксидирования полупроводников при значениях  $n_{\text{ср}} < 0,5$ , значительное увеличение относительной толщины пленок по сравнению с собственными оксидами на GaAs и InP, расход хемостимуляторов-транзисторов, увеличение времени хемостимулирующего действия транзистора с ростом толщины нанесенного слоя. Фосфаты и арсенаты, являющиеся основными компонентами соответствующих пленок, при оксидировании гетероструктур d-Me/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> формируются в гораздо более мягких режимах, нежели при собственном оксидировании полупроводников, причем для магнетронных гетероструктур Me/GaAs арсенаты фиксируются уже на начальных этапах оксидирования, тогда как в случае вакуумно-термически синтезированных Me/GaAs образование арсенатов отмечается на развитых этапах процесса и при более высоких температурах.

4. Для гетероструктуры V/InP реализуется каталитический механизм оксидирования, что проявляется резким снижением (более чем в 6 раз) ЭЭА процесса по сравнению с ЭЭА собственного оксидирования фосфида индия, относительным приростом толщины пленок до 100%, независимостью значения ЭЭА от толщины слоя нанесенного металла (25 и 15 нм), регенерацией  $\text{V}_2\text{O}_5$  в каталитическом цикле  $\text{V}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{5+}$ . Формирование фосфатного каркаса вследствие значительного увеличения содержания разнообразных фосфатов в пленках (данные ИКС, УМРЭС) обуславливает улучшение электрофизических параметров последних (удельное сопротивление достигает величины порядка  $10^9$  Ом · см). Транзитный механизм

оксидирования гетероструктуры V/GaAs связан с влиянием природы полупроводниковой подложки, заключающимся в значительно большей термической устойчивости арсенидов в сравнении с фосфидами, большом различии химии мышьяка и фосфора (гораздо большее сродство фосфора к кислороду в сравнении с мышьяком), возможности образования соединений в системе ванадий-галлий в условиях эксперимента в отличие от системы ванадий-индий.

#### **ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОКСИДОВ-ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ, МАГНЕТРОННО НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ GaAs И InP, НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК**

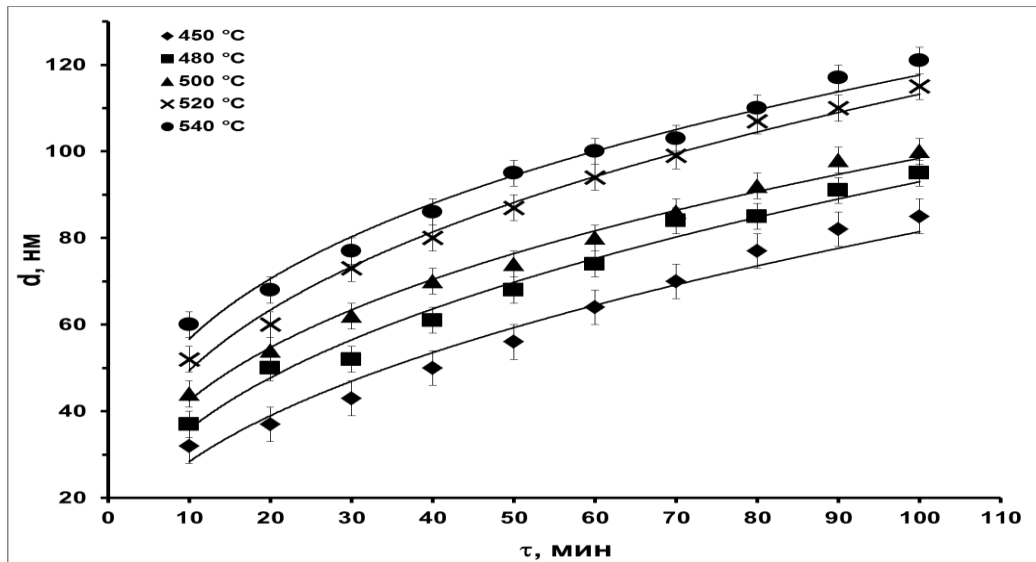
При нанесении наноразмерного слоя переходного металла на полупроводниковую подложку на границе раздела образуются активные центры без участия кислорода, поэтому использование в качестве хемотримляторов процессов оксидирования  $A^{III}B^V$  оксидов никеля, кобальта и ванадия позволяет формировать интерфейс, на котором уже в самый начальный момент времени в связанном состоянии присутствует кислород. В данном случае реакционный центр переходного состояния содержит кислород с самого начала процесса оксидирования. Это обеспечивает ускоренное окисление компонентов  $A^{III}$  и  $B^V$  по сравнению с собственным оксидированием полупроводников, поскольку уже сразу реализуется возможность передачи кислорода компонентам полупроводника при одновременной кинетической блокировке отрицательного канала связи [56]. При этом магнетронный метод нанесения позволяет формировать активную границу раздела, с повышенной химической активностью компонентов интерфейса [219]. Синтез гетероструктур с наноразмерными слоями оксидов-хемотримляторов обеспечит создание поверхностных комплексов, в определенной мере задающих скорость роста, наноструктуру и свойства термических оксидных пленок уже в процессе их зарождения, до стадии регулярного роста.

Разная толщина нанесенных слоев оксидов позволит установить зависимость кинетики оксидирования от количества хемотримлятора на поверхности полупроводника, что будет являться аргументом в пользу того или иного механизма хемотримулирующего действия.

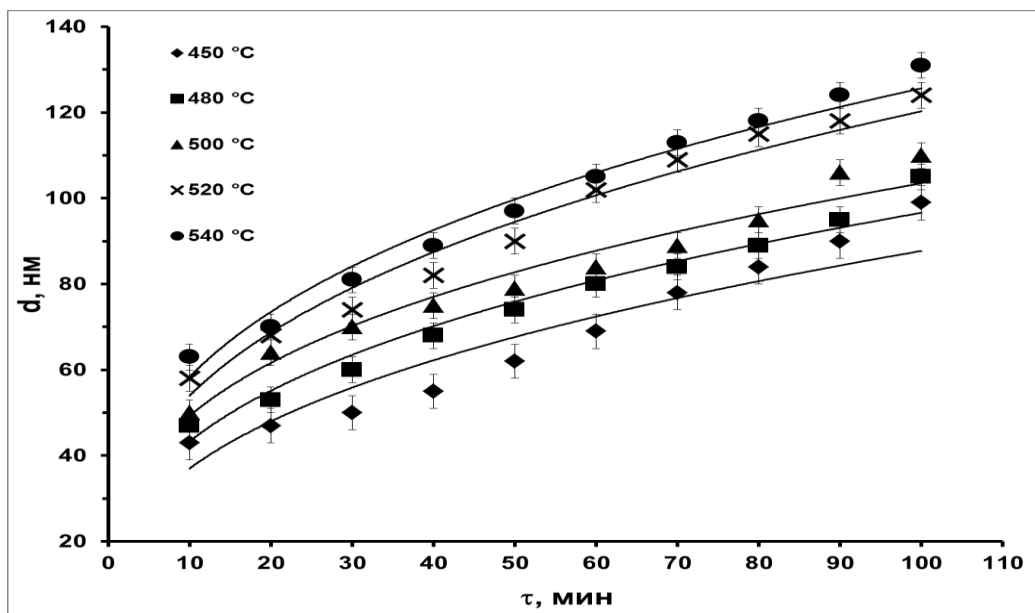
#### 4.1. Термическое оксидирование гетероструктур на основе арсенида галлия: NiO/GaAs и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs

Кинетические кривые оксидирования гетероструктур NiO(25 и 40нм)/GaAs в координатах «толщина-время» и в двойных логарифмических координатах приведены на рисунках 4.1 – 4.4, а кинетические кривые оксидирования гетероструктур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(25 и 70 нм)/GaAs – на рисунках 4.5 – 4.8 соответственно. Результаты обработки кинетических данных по используемой в работе методике (см. раздел 2.5) обобщены в таблице 4.1. При построении кинетических кривых оксидирования гетероструктур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(25 нм)/GaAs в двойных логарифмических координатах в расчет не принималась самая высокая температура оксидирования 550 °С и температура 530 °С со времени оксидирования 50 минут, когда наблюдался «лавинный» рост пленки без ограничения диффузии вследствие ее деструкции.

Отсутствие изломов на кинетических кривых оксидирования гетероструктур NiO (25 и 40 нм)/GaAs является свидетельством неизменности механизма процесса во времени. Значения  $n_{cp} = 0,38$  (25 нм NiO) и  $n_{cp} = 0,35$  (40 нм NiO), меньшие 0,5 (см. табл.4.1), свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале температур определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе [115]. Анализ значений  $n_{cp}$  и ЭЭА (см. табл. 4.1) для процессов оксидирования GaAs с различной толщиной слоя NiO на поверхности позволяет сделать вывод о том, что уменьшение толщины слоя хемостимулятора на 15 нм не оказывает существенного влияния на кинетику процесса, за исключением уменьшения времени наступления спада относительного прироста толщины пленок. Поэтому при формировании гетероструктур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs были напылены слои оксида металла с большей разницей по толщине (45 нм).

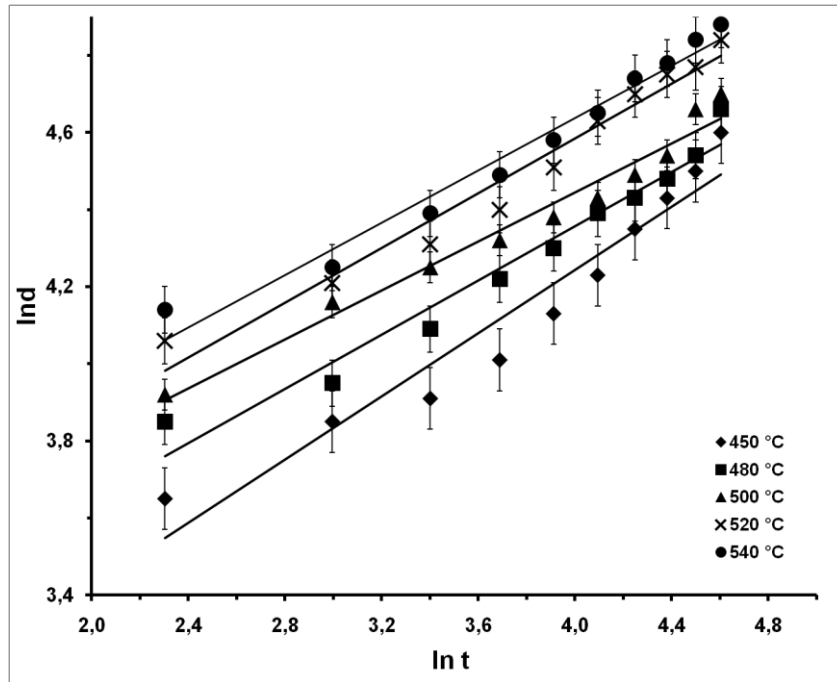


**Рис. 4.1.** Кинетические кривые оксидирования гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs в интервале температур 450-540 °С.

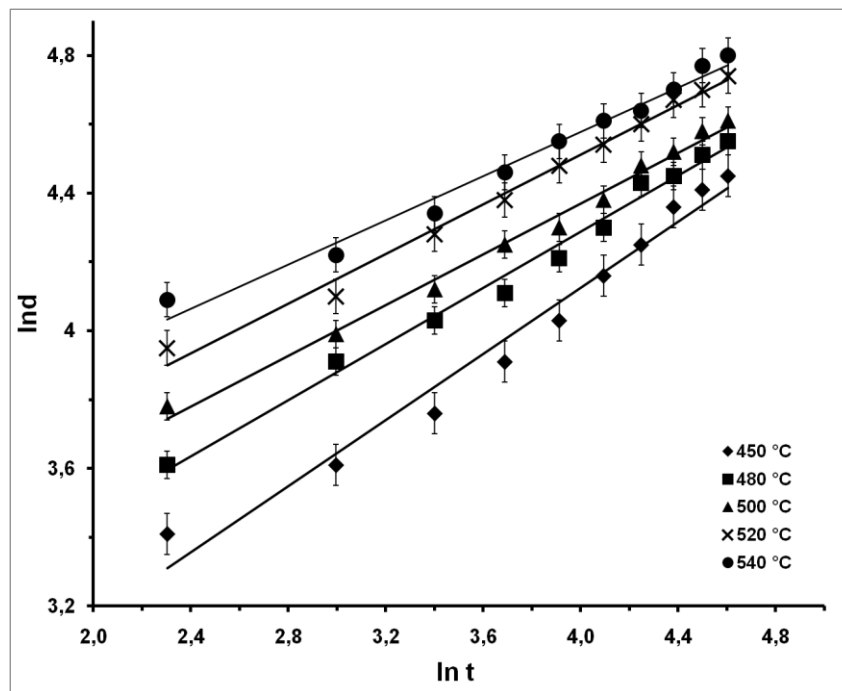


**Рис. 4.2.** Кинетические кривые оксидирования гетероструктур NiO(40 нм)/GaAs в интервале температур 450-540 °С.





**Рис. 4.3.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs в интервале температур 450-540 °С.



**Рис. 4.4.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур NiO(40 нм)/GaAs в интервале температур 450-540 °С.

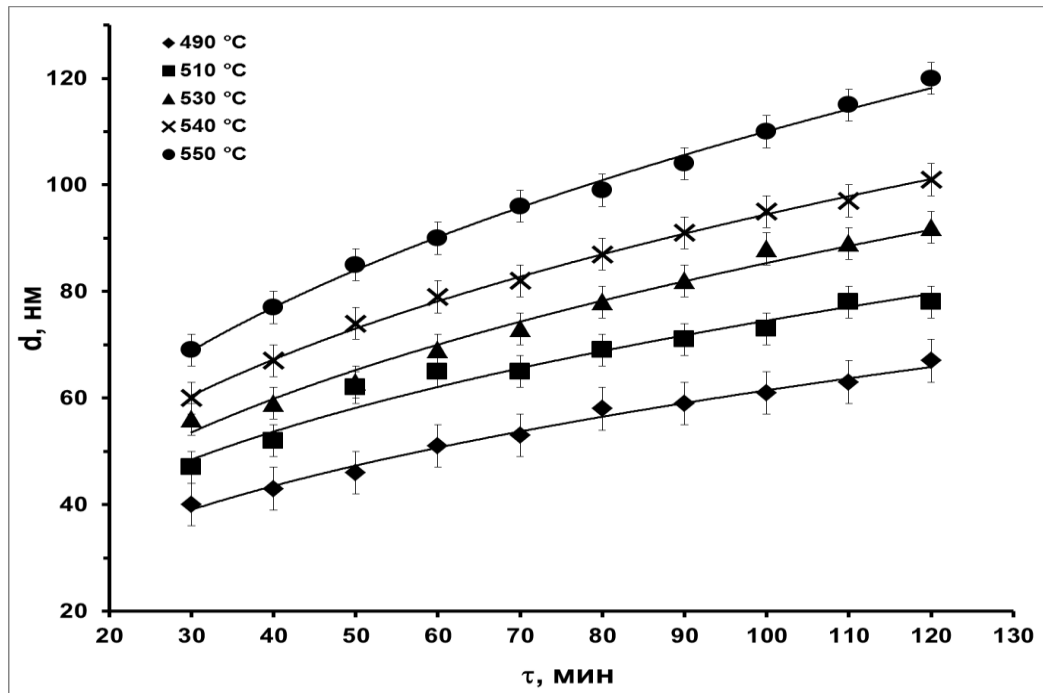


Рис. 4.5. Кинетические кривые оксидирования гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(70 \text{ нм})/\text{GaAs}$  в интервале температур 490-550 °С.

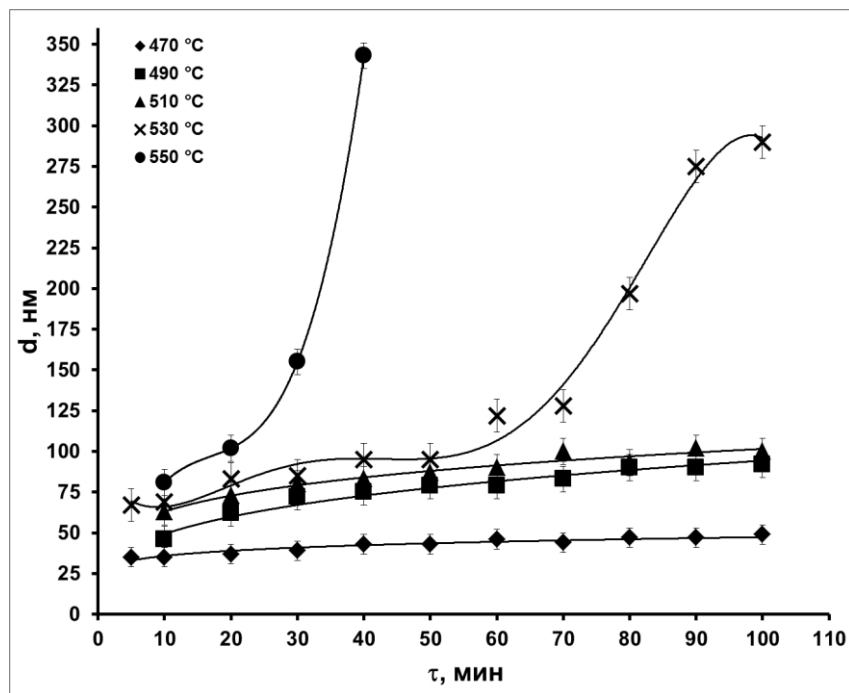
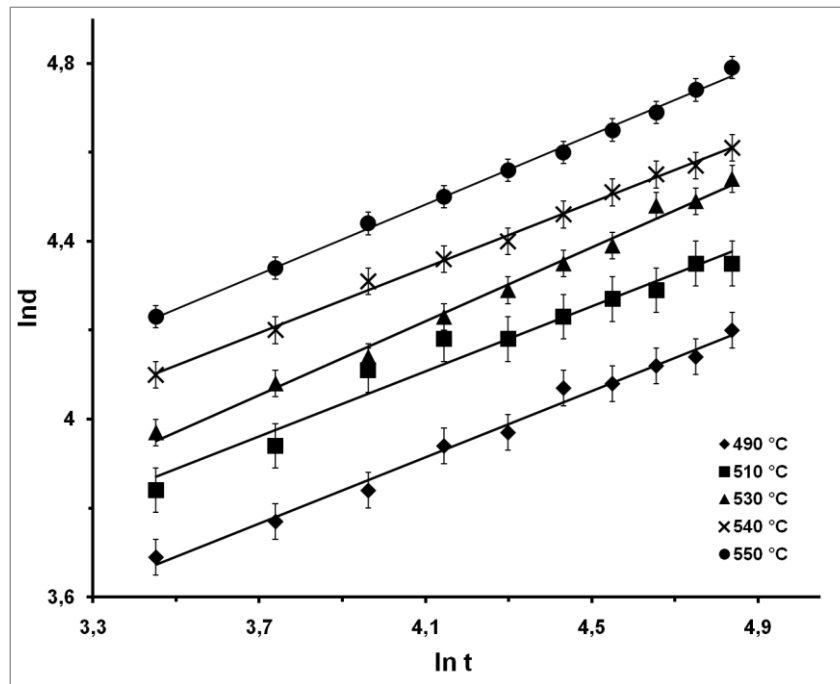
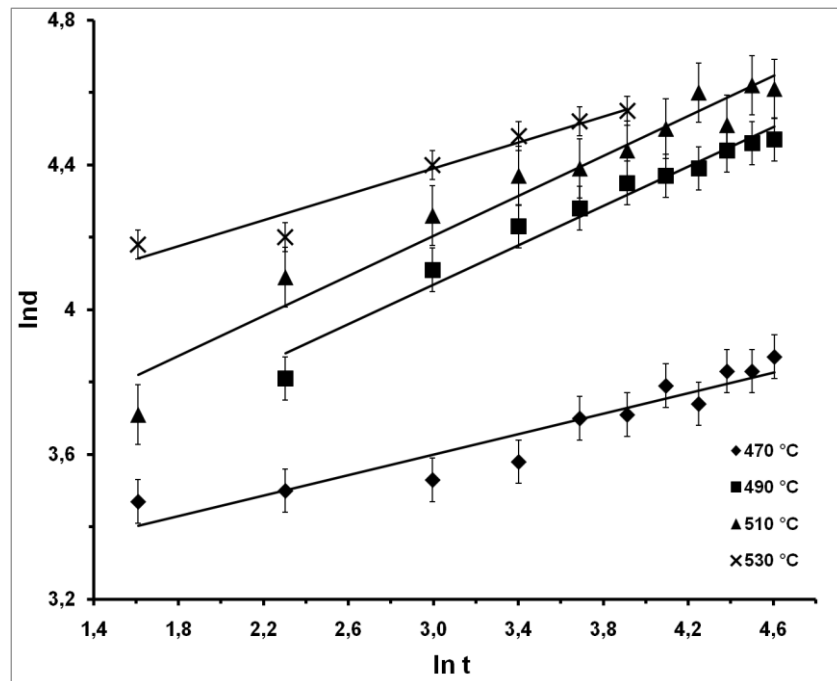


Рис. 4.6. Кинетические кривые оксидирования гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  в интервале температур 470-550 °С.



**Рис. 4.7.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(70 \text{ нм})/\text{GaAs}$  в интервале температур 490-550 °С.



**Рис. 4.8.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  в интервале температур 470-530 °С.

Снижение ЭЭА для гетероструктур  $\text{NiO}$  (25 и 40 нм)/GaAs (табл. 4.1) по сравнению с эталоном (110 кДж/моль) связано с эффективной передачей кислоро-

да оксидом-хемотримулятором компонентам полупроводника. Кислород, присутствующий на границе раздела NiO – GaAs, делает возможным протекание окислительно-восстановительных взаимодействий оксида никеля с компонентами подложки с самого начала оксидирования, причем как на самом интерфейсе, так и в объеме слоя хемотримулятора с диффундирующими индием и фосфором.

Таблица 4.1

**Кинетические параметры процессов оксидирования гетероструктур d-MeO/GaAs (данные ЛЭ)**

Гетероструктура	T, °C	$n \pm \Delta n$	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$	ЭЭА, кДж/моль
NiO(40нм)/GaAs	450	$0,37 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	64
	480	$0,35 \pm 0,02$		
	500	$0,32 \pm 0,03$		
	520	$0,35 \pm 0,02$		
	540	$0,36 \pm 0,03$		
NiO(25нм)/GaAs	450	$0,46 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$	70
	480	$0,41 \pm 0,03$		
	500	$0,37 \pm 0,03$		
	520	$0,36 \pm 0,03$		
	540	$0,32 \pm 0,03$		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (70нм)/GaAs	490	$0,38 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	133
	510	$0,38 \pm 0,03$		
	530	$0,41 \pm 0,01$		
	540	$0,37 \pm 0,01$		
	550	$0,38 \pm 0,01$		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (25нм)/GaAs	470	$0,15 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	125
	490	$0,27 \pm 0,02$		
	510	$0,28 \pm 0,02$		
	530	$0,18 \pm 0,02$		
Эталон GaAs, собственное оксидирование		ЭЭА=110 кДж/моль		

Для кривых оксидирования  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (70 нм)/GaAs (рис. 4.3) характерно монотонное увеличение толщины выращенной оксидной пленки с ростом времени и температуры процесса. Для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (25 нм)/GaAs (рис. 4.4) при 530 °С и времени оксидирования 50 мин наблюдается резкое увеличение толщины оксидной пленки, а для температуры 550 °С такой характер роста пленки начинается с малых времен оксидирования. При оксидировании гетероструктур Co(25 нм)/GaAs через 40–70 минут процесса в зависимости от температуры также фиксировался резкий прирост толщины пленки (чем выше температура, тем интенсивнее увеличивалась толщина). В обоих случаях это связано со снятием диффузионных ограничений вследствие начала деструкции пленок. Для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (25 нм)/GaAs после 50 минут процесса при 530 °С эллипсометрическая экспресс-диагностика толщин пленок в рамках однослойной модели была невозможна, как и для гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (70 нм)/GaAs, оксидированной при 570 °С. Это определяется началом деструкции пленки и заметным испарением оксидов мышьяка, что происходит именно при малой толщине пленки.

Кинетические параметры оксидирования арсенида галлия с оксидом кобальта на поверхности отвечают процессам, лимитируемым диффузией в твердой фазе (температуры, для которых наблюдалось резкое возрастание толщины пленки, не входили в расчеты  $n_{\text{ср}}$  и ЭЭА).

Для гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /GaAs ЭЭА процессов оксидирования близка к значению ЭЭА собственного оксидирования арсенида галлия, относительный прирост толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием GaAs составляет 45-55% для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (70 нм)/GaAs (табл. 4.2) и 20-30% для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (25 нм)/GaAs (не учитывались этапы резкого возрастания толщины пленки). Эти данные подтверждают транзитный характер взаимодействия оксида кобальта с компонентами полупроводника. Для гетероструктур NiO/GaAs с разной толщиной нанесенного слоя оксида характерна та же тенденция уменьшения относительного прироста толщины пленок (табл. 4.2) при снижении толщины слоя NiO на поверхности полупроводника.

**Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термоокислении гетероструктур NiO/GaAs и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs по сравнению с окислением немодифицированного GaAs**

Гетероструктура	Т, С°	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени окисления, %			
		10 мин.	30 мин.	50 мин.	70 мин.
NiO (40 нм)/GaAs	450	15	23	29	18
	480	18	24	30	20
	500	19	30	31	21
	520	21	28	32	25
	540	22	36	34	27
NiO (25 нм)/GaAs	450	14	22	19	16
	480	16	24	22	17
	500	17	27	23	19
	520	17	28	25	21
	540	19	30	28	24
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (70 нм)/GaAs	490	21	39	47	38
	510	24	43	51	40
	530	29	48	57	46
	540	26	46	55	45
	550	25	45	52	42
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (25 нм)/GaAs	470	14	25	21	18
	490	16	28	26	23
	510	19	34	30	26

Максимум относительного прироста толщины, сменяющийся спадом этой величины, для NiO(25 нм)/GaAs соответствует меньшему времени окисления, чем для NiO(40 нм)/GaAs, что связано с расходом NiO в реакциях с компонентами подложки. Большая разница в толщинах слоев Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (45 нм) способствует более яркому проявлению этой закономерности, характерной для транзитного механизма хемостимулированного окисления, поскольку толщина слоя напыленного транзистора определяет длительность его хемостимулирующего воздействия [215].

В пленках, сформированных окислением гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs, методом РФА (рис. 4.9, 4.10, табл. 4.3) зафиксирован Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d = 3,623, 1,562 \text{ \AA}$ ), содержание которого с ростом температуры изменяется мало.

**Фазовый состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
NiO/GaAs и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs (данные РФА)**

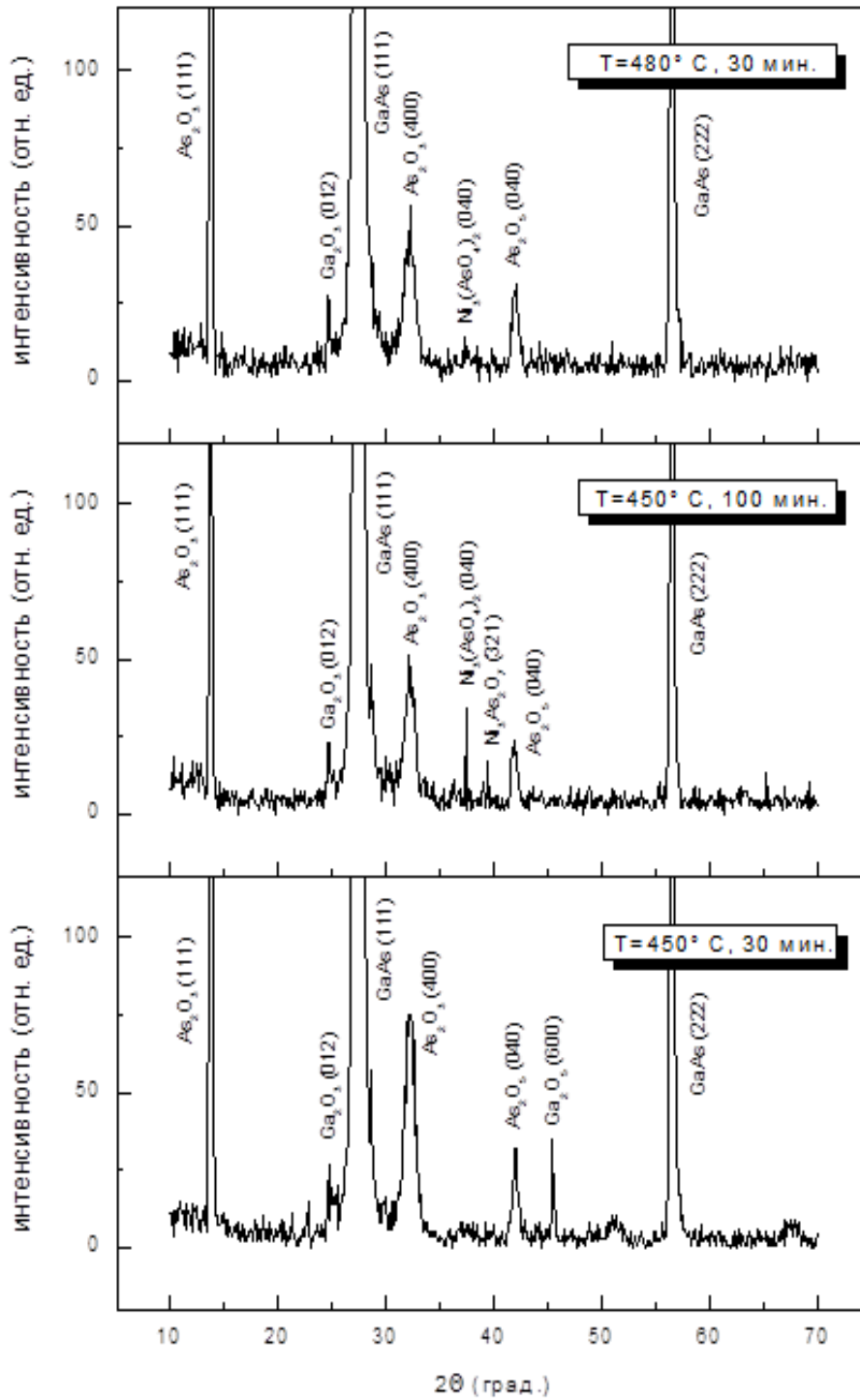
Гетероструктура	Режим оксидирования		Определяемая фаза	Межплоскостные расстояния, d, Å
	T, °C	τ, мин		
NiO(25 нм)/GaAs	450	10	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,623; 1,562
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
			NiAs	2,65
	450	100	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,623; 1,562
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
			Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,373
			Ni <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,158
	480	30	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,623; 1,562
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
			Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,373
	520	100	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,623; 1,562
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
			Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,373
	540	100	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,623; 1,562
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			2,373	
NiAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			2,175	
NiO(40 нм)/GaAs	450	10	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,623; 1,562
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
			NiAs	2,65
	500	100	GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,051
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,463; 2,771
			As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,647; 4,231
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (25 нм)/GaAs	470	40	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,373
			GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,618; 2,36; 1,73
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,39; 3,19
			CoO	2,139
	510	100	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,78
			GaAs	3,278; 1,630
			Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,618; 2,36; 1,73
			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,39; 3,19
			CoO	2,139
			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,78
			Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,80

Для оксида мышьяка  $As_2O_3$  ( $d = 6,463; 2,771 \text{ \AA}$ ) с увеличением температуры и времени процесса характерно уменьшение концентрации, что в совокупности с ростом концентрации  $Ni_3(AsO_4)_2$  ( $d = 2,373 \text{ \AA}$ ) указывает на расходование  $As_2O_3$  в процессе синтеза арсената никеля (рис. 4.9 а,б; 4.10. а, б, табл. 4.3). В отдельных образцах  $NiO(25 \text{ нм})/GaAs$  после оксидирования фиксируются арсенаты состава  $Ni_3As_2O_7$  и  $NiAs_2O_4$  (рис. 4.9, б и 4.10, б, табл. 4.3), тогда как рефлексы оксидов никеля не регистрируются.

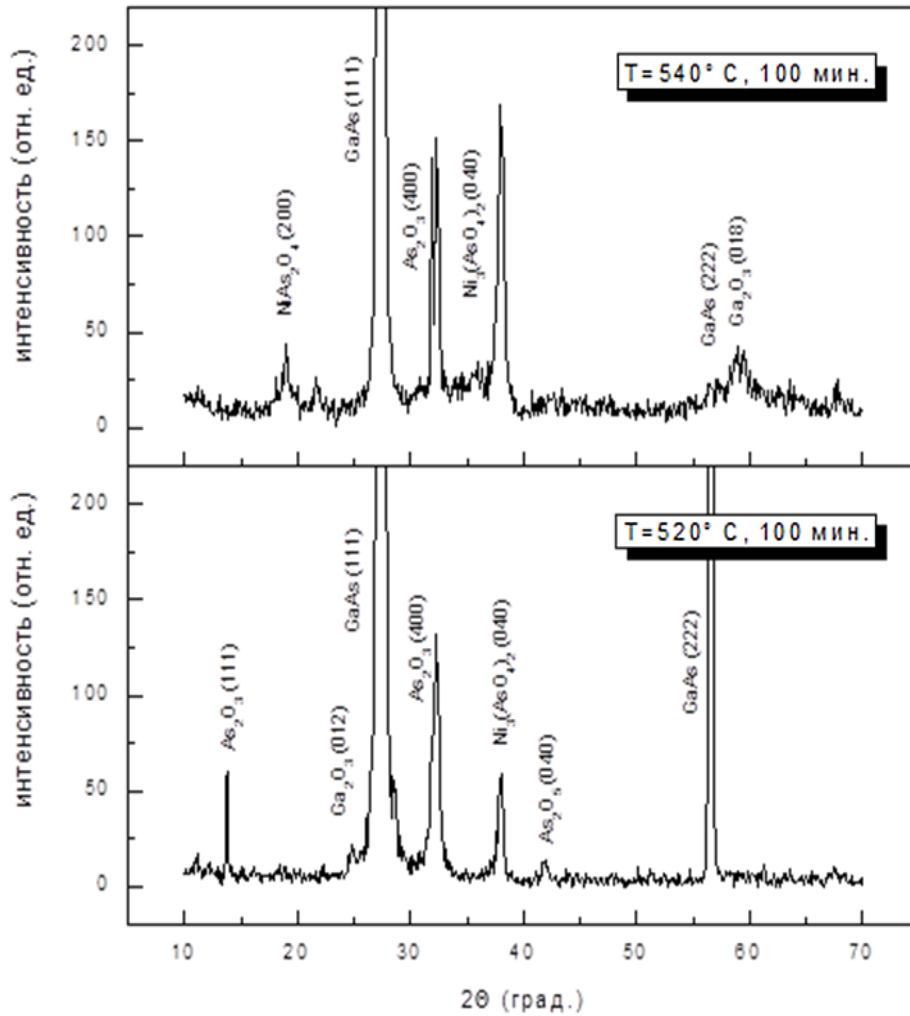
При изменении толщины нанесенного слоя  $NiO$  (40 нм) состав пленок изменяется мало (табл. 4.3), в образцах фиксируется  $As_2O_5$  ( $d = 5.647, 4.231 \text{ \AA}$ ), что, возможно, связано с увеличением количества хемостимулятора на поверхности полупроводника, интенсифицирующего транзит и препятствующего испарению летучего компонента в виде оксида. С увеличением количества хемостимулятора на поверхности  $GaAs$  возрастает содержание  $Ni_3(AsO_4)_2$  в пленках, что является результатом интенсификации вторичных взаимодействий вследствие большей концентрации соответствующих оксидов.

Согласно данным ИКС (табл. 4.4, рис. 4.11) пленки, выращенные оксидированием гетероструктур  $NiO(25 \text{ нм})/GaAs$  в различных режимах, содержат оксид никеля (+2) ( $\nu = 460 \text{ см}^{-1}$ ). Отсутствие рефлексов оксида на дифрактограммах указывает на его возможную аморфизацию. В пленках обнаружены также оксид галлия ( $\nu = 675, 750 \text{ см}^{-1}$ ), оксид мышьяка  $As_2O_3$  ( $\nu = 920\text{—}930 \text{ см}^{-1}$ ) и арсенат-ион  $[AsO_4]^{3-}$  ( $\nu = 1250\text{—}1370, 1550\text{—}1650 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность минимумов пропускания  $Ga_2O_3$  немного возрастает с увеличением параметров процесса оксидирования, концентрация же  $As_2O_3$  заметно уменьшается с ростом температуры (рис. 4.12 1, б).





**Рис. 4.9.** Дифрактограммы гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs, окисированных в режимах: 450 °С, 30 мин (а), 450 °С, 100 мин (б), 480 °С, 30 мин (в).



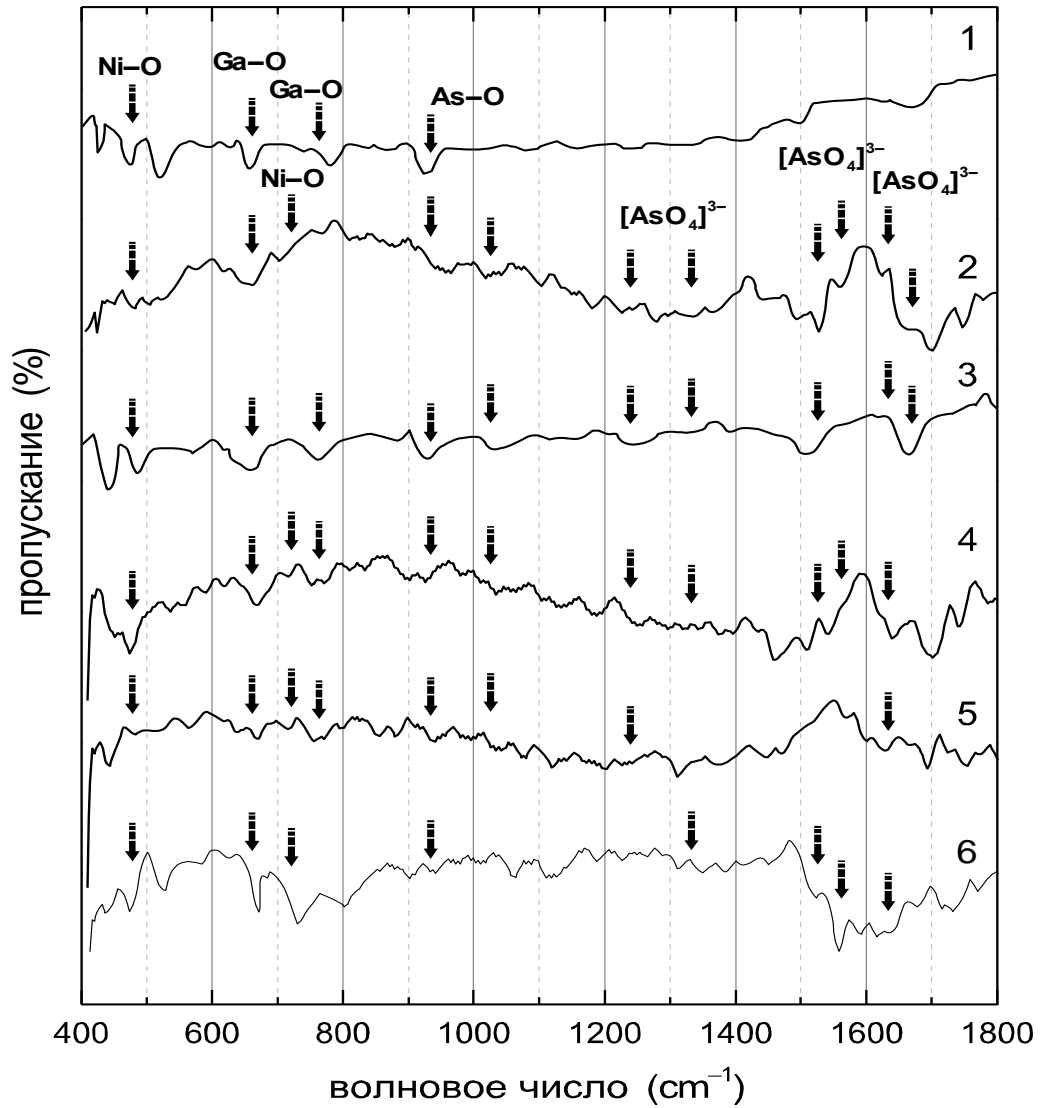
**Рис. 4.10.** Дифрактограммы гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs, окисированных в режимах: 520 °С, 100 мин (а), 540 °С, 100 мин (б).

При одновременном уменьшении содержания оксида никеля (+2) и увеличении содержания арсенат-иона  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  это указывает на протекание вторичных взаимодействий на развитых этапах процесса между оксидом мышьяка и оксидом никеля, что согласуется с данными РФА.

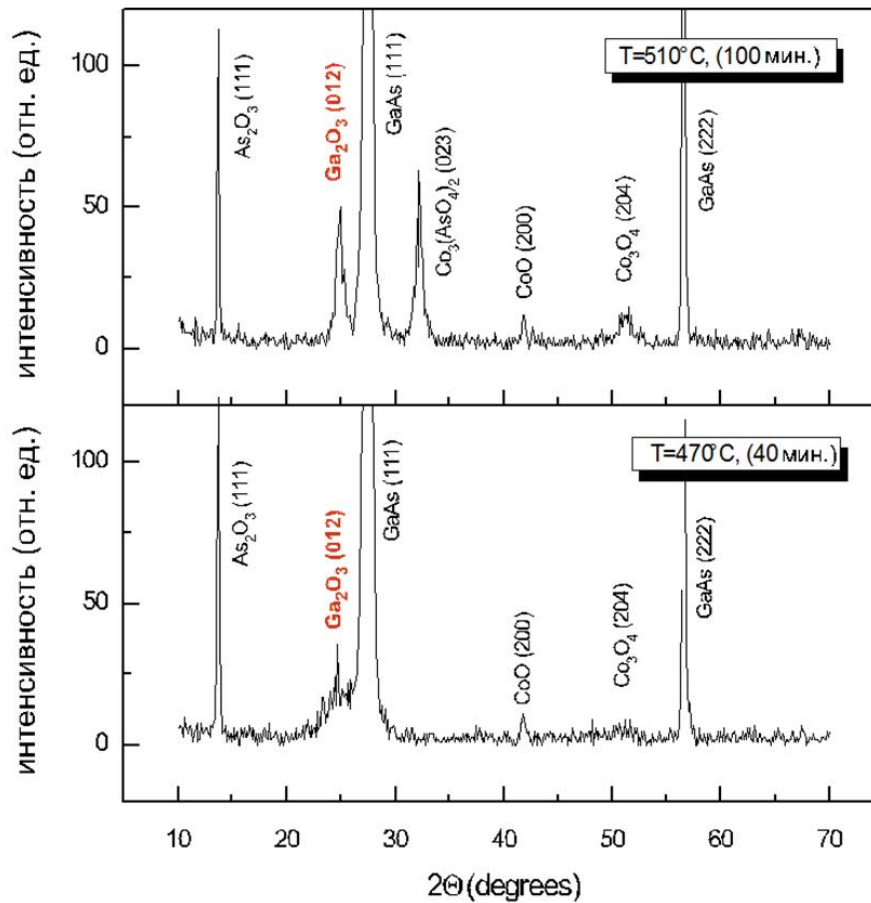
**Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
NiO/GaAs и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs (данные ИКС, [298])**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Соединения		
	T, °C	τ, мин	GaAs	NiO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
NiO(25 нм)/GaAs	20	0	GaAs (440, 520)	NiO (460)	
	450	30	GaAs (440, 520) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (675, 750) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920-930)	NiO (460)	
	450	100	GaAs (440, 520) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (675, 750) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920-930)	NiO (460) Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1250-1370, 1550-1650)	
	540	100	GaAs (440, 520) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (675, 750)	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1250-1370, 1550-1650)	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (70нм)/GaAs	470	120	GaAs (440, 520) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (675, 750) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920-930)		CoO (550) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (575, 1460)
	530	120	GaAs (440, 520) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (675, 750) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920-930)		CoO (550) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (575, 1460) Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1250-1370, 1550-1650)
	540	120	GaAs (440, 520) Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (675, 750)		CoO (550) Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1250-1370, 1550-1650)

По данным РФА (рис. 4.12, 4.13, табл. 4.3) оксидирование обеих гетероструктур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs приводит к образованию пленок, содержащих Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d = 3,623, 2,36$  и  $1,73$  Å), As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d = 6,39; 3,19$  Å), CoO ( $d = 2,139$ ), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $d = 1,78$  Å), а увеличение температуры и времени процесса сопровождается появлением Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $d = 2,80$  Å). Концентрация Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает с ростом температуры оксидирования (рис. 4.12 а, б). Увеличение температуры до 530 °C ведет к уменьшению содержания в пленке As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исчезновению рефлексов, отвечающих оксидам кобальта. При этом рефлекс, соответствующий арсенату кобальта Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, увеличивается, что говорит об интенсификации процесса его образования с ростом температуры (рис. 4.12, б и 4.13, в).

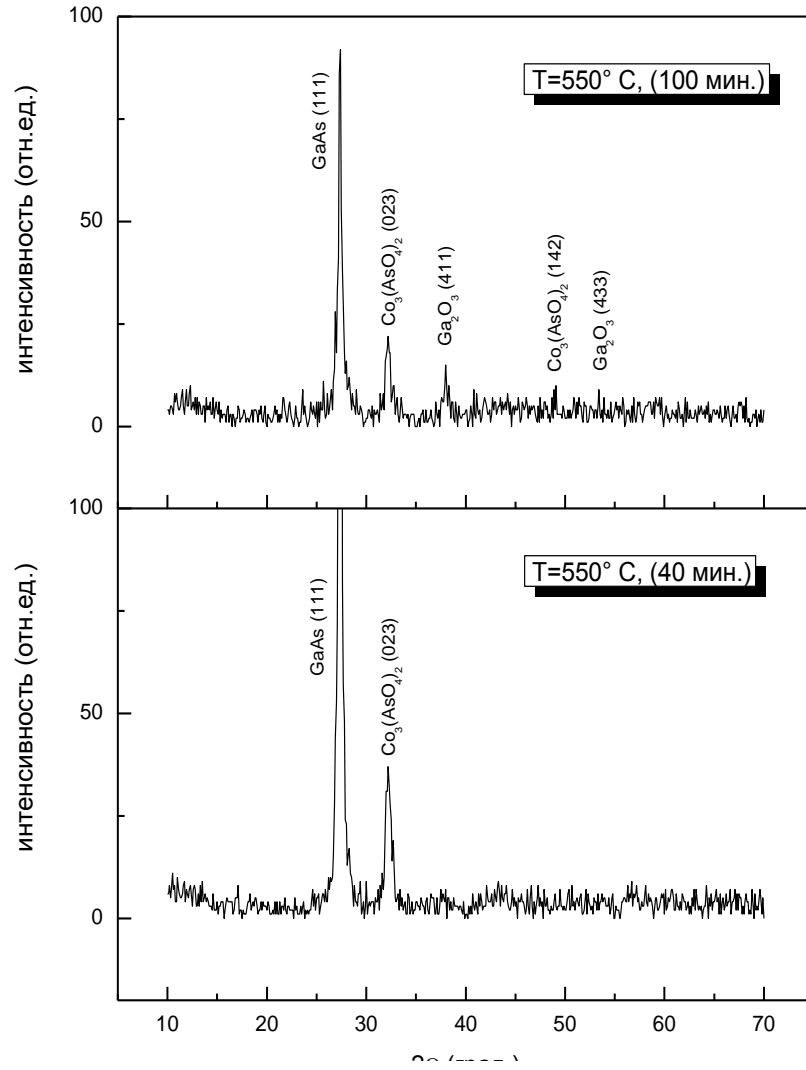


**Рис. 4.11.** ИК спектры пропускания гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs, окисированных в режимах: 450 °С, 30 мин (1); 450 °С, 100 мин (2); 480 °С, 30 мин (3); 480°С, 100 мин (4); 520 °С, 100 мин (5); 540 °С, 100 мин (6).



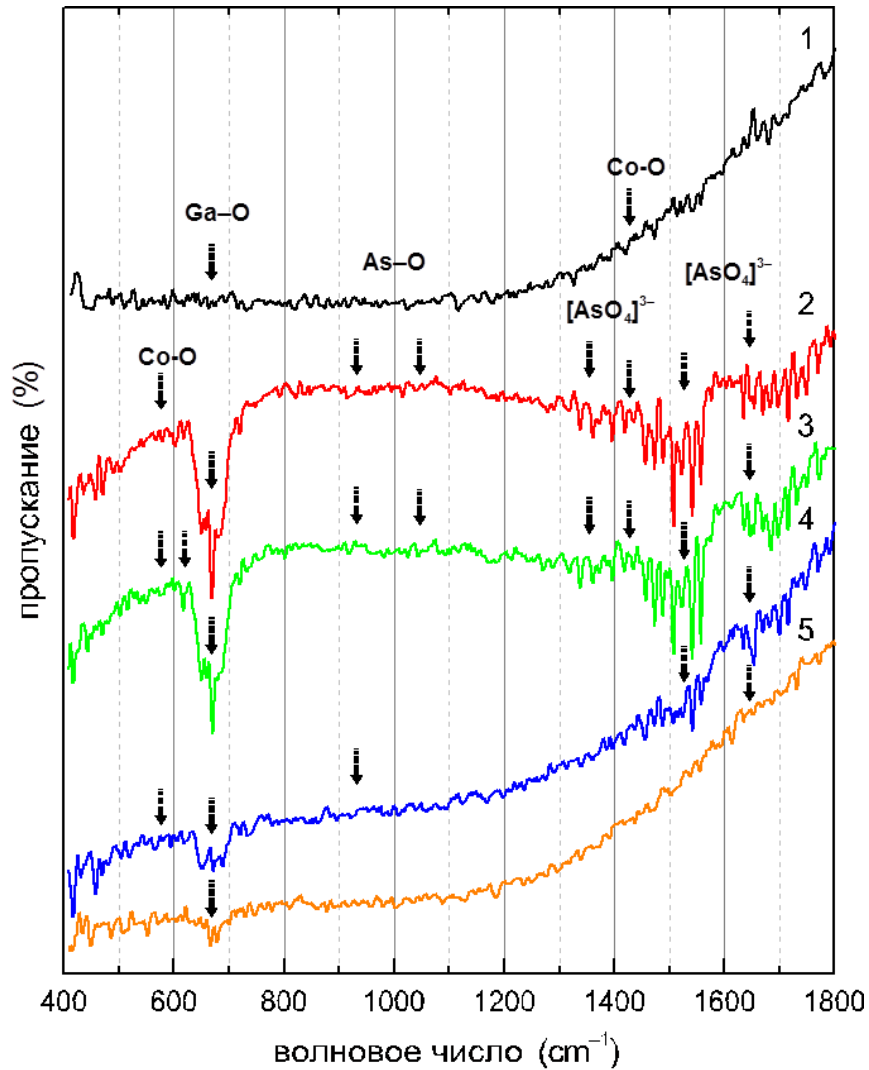
**Рис. 4.12.** Дифрактограммы гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$ , оксидированных в режимах:  $470^\circ\text{C}$ , 40 мин (а),  $510^\circ\text{C}$ , 100 мин (б).

На основании данных ИКС оксидированных гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GaAs}$  (рис. 4.14, 4.15) установлено, что наиболее ярко минимумы пропускания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  выражены в спектрах пленок, синтезированных при температурах  $530$  и  $540^\circ\text{C}$  (рис. 4.14, спектры 2.3). Оксиды  $\text{CoO}$  ( $\nu = 550 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\nu = 575, 1460 \text{ см}^{-1}$ ) идентифицированы в образцах, выращенных при температурах ниже  $530^\circ\text{C}$ .



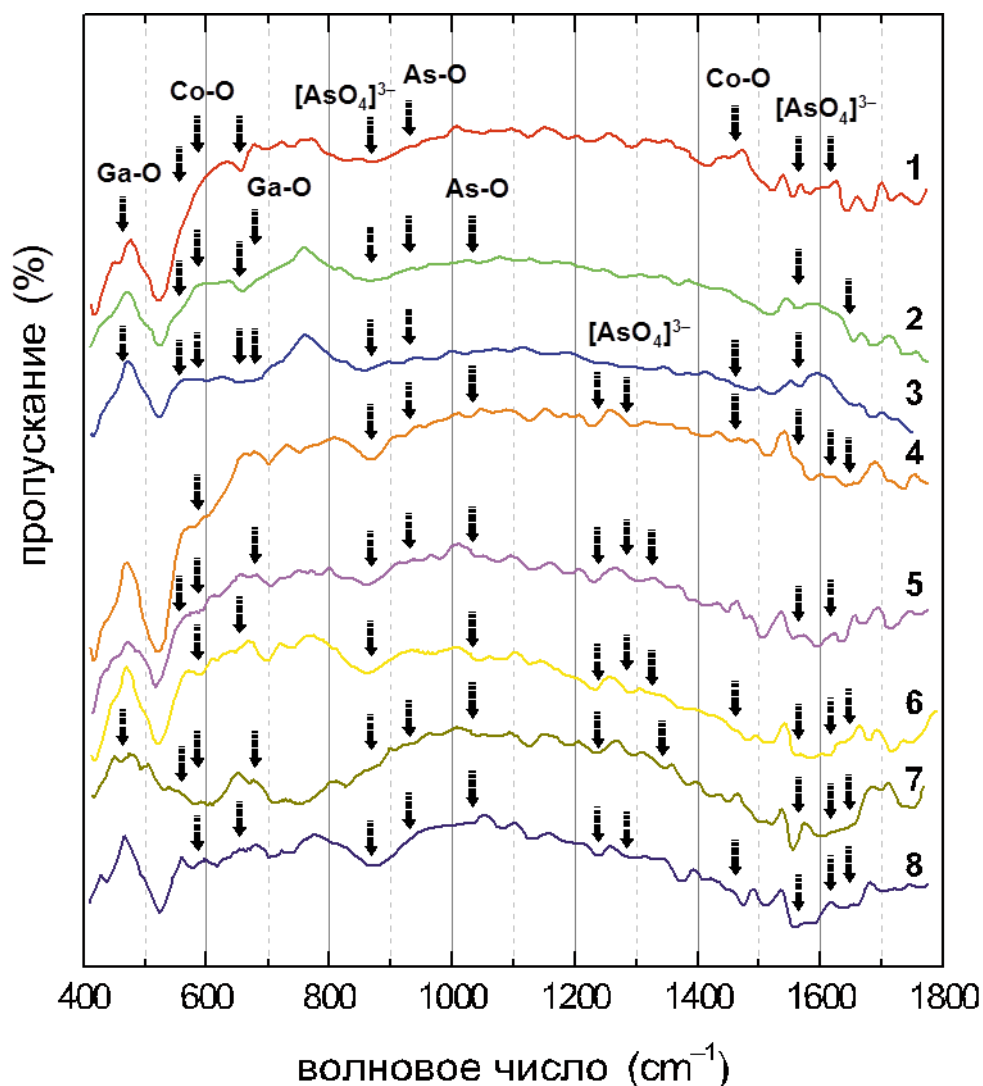
**Рис. 4.13.** Дифрактограммы гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (70 нм)/ $\text{GaAs}$ , окисленных в режимах:  $550^\circ\text{C}$ , 40 мин (а),  $550^\circ\text{C}$ , 100 мин (б).

Анализ ИК спектров показывает, что образование арсенатов кобальта начинается при  $510^\circ\text{C}$ , с ростом температуры интенсивность соответствующих минимумов ( $790\text{--}900$ ,  $1250\text{--}1375$ ,  $1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ) усиливается (рис. 4.14, спектры 2,3, рис. 4.15, спектры 7, 8).



**Рис. 4.14.** ИК спектры гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(70 \text{ нм})/\text{GaAs}$ , окисированных в режимах:  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 мин (1);  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 мин (2);  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 мин (3);  $570 \text{ }^\circ\text{C}$ , 40 мин (4);  $570 \text{ }^\circ\text{C}$ , 120 мин (5).

При температуре же  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  (не входила в температурный интервал  $470\text{-}550^\circ\text{C}$  снятия кинетических кривых) происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, отвечающих  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  (рис. 4.14, спектры 4 и 5), что связано с деструкцией пленки и испарением летучих соединений мышьяка при такой высокой температуре.

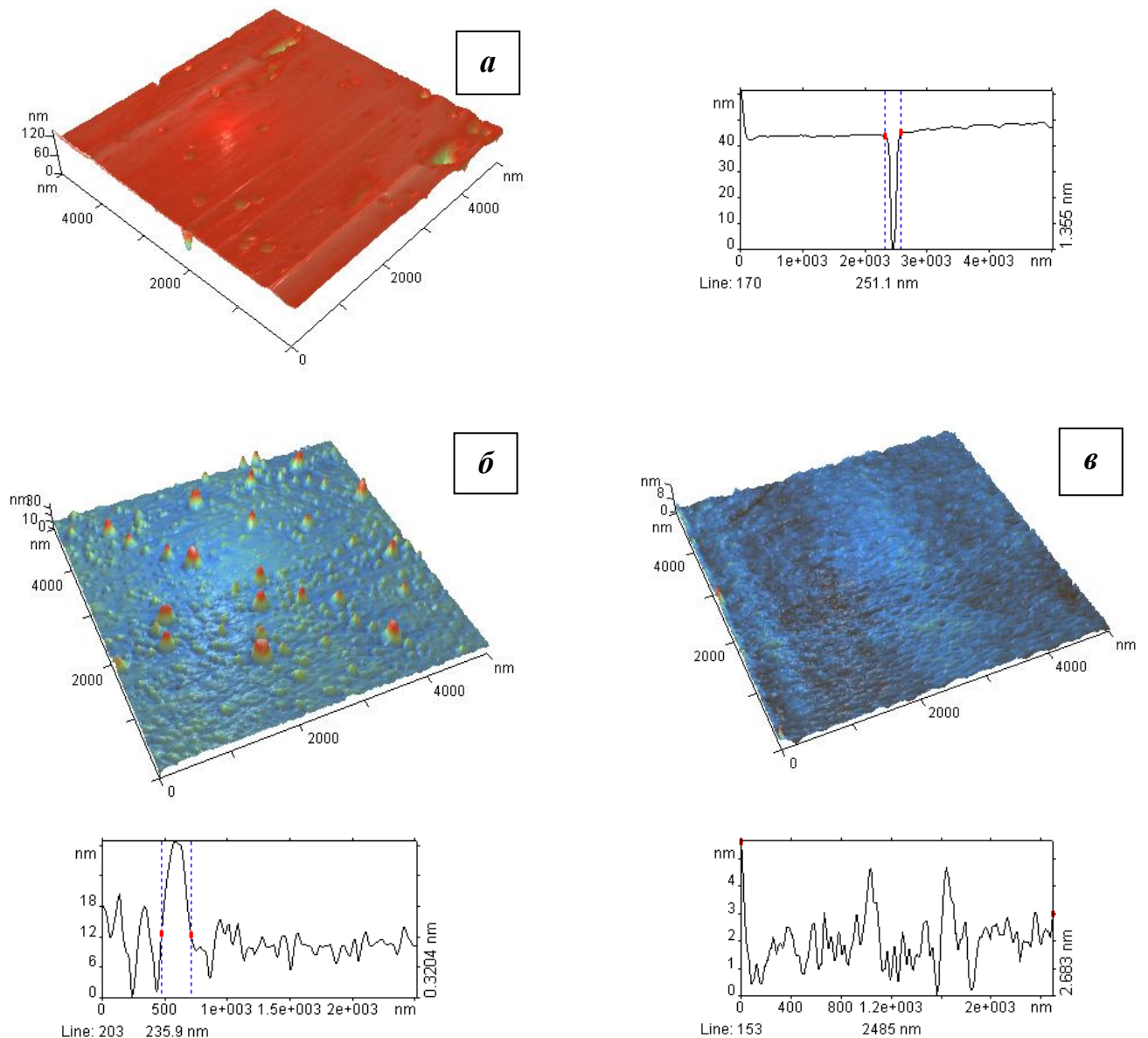


**Рис. 4.15.** ИК спектры гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$ , окисленных в режимах:  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , 40 мин (1);  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 мин (2);  $490 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 мин (3);  $510 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 мин (4);  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин (5);  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 мин (6);  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 40 мин (7);  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 мин (8).

Эволюцию морфологии поверхности исследуемых гетероструктур при окислении можно проследить по АСМ-снимкам в динамике процесса (рис. 4.16, 4.17). Для неокисленной гетероструктуры  $\text{NiO}(40 \text{ нм})/\text{GaAs}$  рельеф имеет максимальный перепад высот  $\sim 40 \text{ нм}$  (рис. 4.16, а), который в данной области сканирования  $5 \times 5 \text{ мкм}$  не является характерным; преобладающий перепад высоты рельефа на сканированной поверхности не превышает  $2 \text{ нм}$ , что свидетельствует о высокой гладкости поверхности нанесенного слоя оксида никеля. После окисления в режиме  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин морфология поверхности изменяется. Перепад высоты рельефа для гетероструктуры  $\text{NiO}(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  составляет порядка  $6 \text{ нм}$



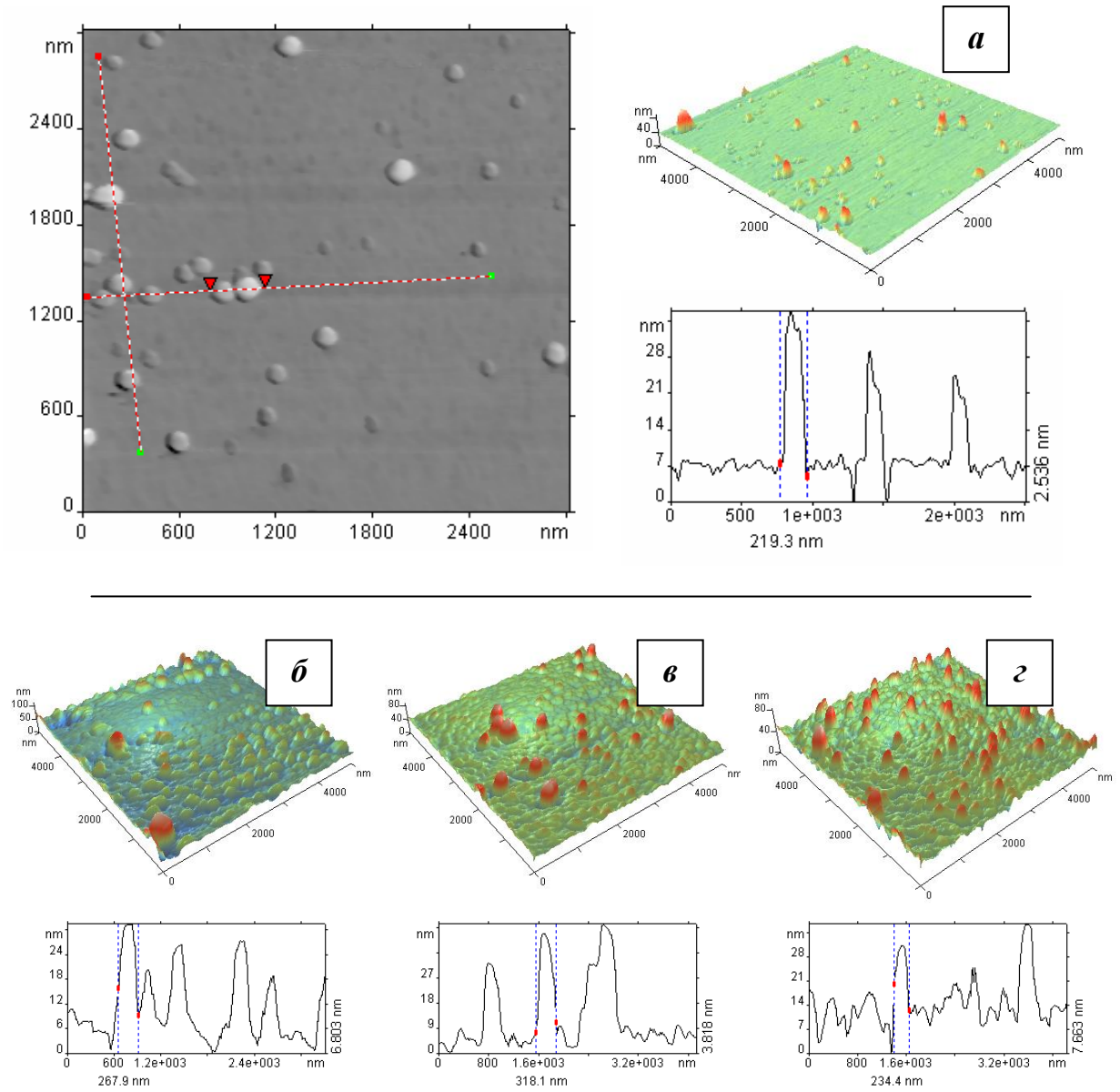
(рис. 4.16, в), латеральные размеры неоднородностей рельефа не превышают 300-350 нм. Для оксидированных гетероструктур NiO(40 нм)/GaAs (рис. 4.16, б) характерный перепад высот – до 18 нм, при этом на поверхности формируются зерна, латеральные размеры которых достигают 200 – 250 нм. Морфология поверхности отражает зёрненную структуру, на границах неоднородностей угол рельефа (градиент высоты) составляет  $20-70^\circ$  для гетероструктур NiO(40 нм)/GaAs и  $60-75^\circ$  для гетероструктур NiO(25 нм)/GaAs.



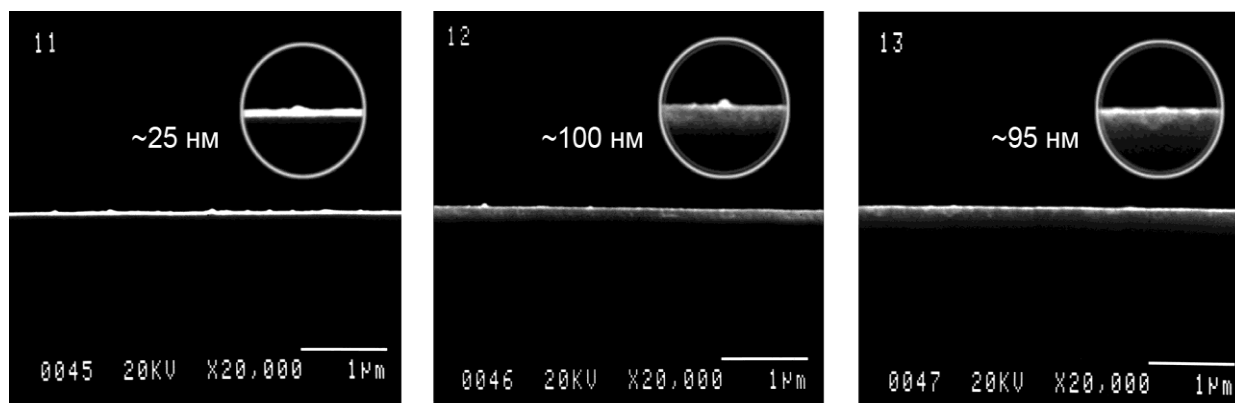
**Рис. 4.16.** АСМ-изображения неоксидированной гетероструктуры NiO(40)/GaAs (а), оксидированных гетероструктур NiO(40)/GaAs (б) и NiO(25)/GaAs (в) в режиме 450 °С, 30 мин

Для поверхности неоксидированной гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  (рис. 4.17 *a*) латеральные размеры неоднородностей рельефа находятся в интервале 180-200 нм, максимальный перепад высот составляет порядка 20 нм при области сканирования  $5 \times 5$  мкм. В процессе оксидирования перепад высоты рельефа несколько увеличивается до 40 нм (530 °С, 100 мин), а для пленки, сформированной в наиболее жестких условиях (550 °С, 100 мин), наиболее характерный перепад высоты рельефа не превышает 20 нм (см. рис. 4.17 *в, г*). Морфология поверхности отражает зёрненную структуру, на границах неоднородностей угол рельефа (градиент высоты) с ростом температуры оксидирования изменяется от 40-75° (470 °С) до 20-75 (530 °С), т.е. шероховатость поверхности несколько уменьшается (см. рис. 4.17 *б, в*).

Данные РЭМ (рис. 4.18) для сколов неоксидированной и оксидированных гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  коррелируют с результатами экспрессного эллипсометрического контроля толщины нанесенного слоя хемостимулятора (25 нм) и сформированных в процессе термооксидирования оксидных пленок, а также подтверждают наличие островков, установленных методом АСМ, на поверхности образцов.



**Рис. 4.17.** АСМ-изображения поверхности неоксидированной гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (25 нм)/GaAs (а) и оксидированной в режимах: 470 °С, 40 мин (б), 530 °С, 100 мин (в), 550 °С, 100 мин (г).



**Рис. 4.18.** РЭМ-изображения сколов неоксидированной гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  (а) и оксидированной в режимах:  $510^\circ\text{C}$ , 100 мин (б),  $530^\circ\text{C}$ , 60 мин (в).

Диэлектрические характеристики оксидированных гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  несколько выше (табл. 4.5), чем  $\text{Co}_3\text{O}_4(70 \text{ нм})/\text{GaAs}$  ( $E_{\text{пр.}}$  не превышает  $2\text{--}4 \times 10^5 \text{ В/см}$ ) и гетероструктур  $\text{NiO}(25 \text{ нм и } 40 \text{ нм})/\text{GaAs}$ .

Таблица 4.5

**Электрофизические свойства пленок,  
сформированных оксидированием гетероструктур  $\text{NiO}(\text{Co}_3\text{O}_4)/\text{GaAs}$**

Гетероструктура	Режим оксидирования	$E_{\text{пр.}} \times 10^{-5}, \text{ В/см}$	$\rho \times 10^{-8}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$
<b>NiO(25 нм)/GaAs</b>	450 °C, 100 мин	6,8	5,7
	480 °C, 100 мин	7,2	6,3
	500 °C, 100 мин	4,7	4,8
	520 °C, 100 мин	4,2	4,1
	540 °C, 100 мин	3,8	3,8
<b>NiO(40 нм)/GaAs</b>	450 °C, 100 мин	6,8	5,8
	500 °C, 100 мин	7,1	7,1
	520 °C, 100 мин	6,7	5,3
	540 °C, 100 мин	4,3	4,0
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(25 нм)/GaAs</b>	510 °C, 100 мин	5.9	8,9
	530 °C, 100 мин	7.8	9.2
	550 °C, 40 мин	6.2	8.8

Пленка, выращенная оксидированием гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  в жестком режиме ( $550^\circ\text{C}$ , 100 мин.), когда эллипсометрическая экспресс-

диагностика толщины невозможна, оказалась полностью проводящей. Это подтверждает вывод о деструкции пленки и испарении летучих соединений мышьяка. Максимум удельного сопротивления пленок, сформированных оксидированием  $\text{Co}_3\text{O}_4(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$ , отмечается при температуре  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда согласно данным РФА и ИКС в пленках наблюдается максимальное содержание арсената кобальта.

Эволюция «фазового» состава магнетронно сформированных гетероструктур  $\text{NiO}/\text{GaAs}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GaAs}$  в процессе их термооксидирования представлена на рис. 4.19.

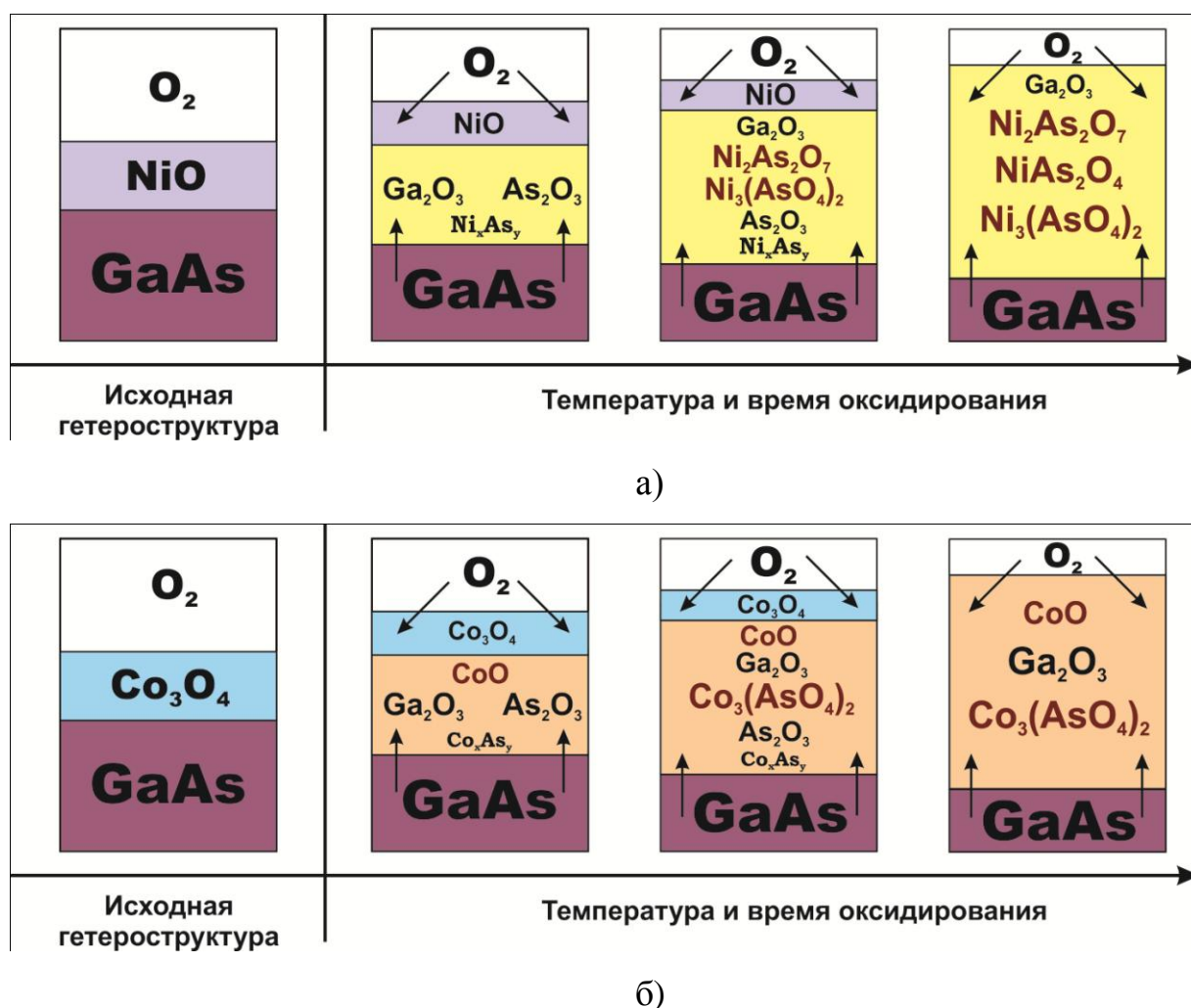


Рис. 4.19. Схемы эволюции гетероструктур  $\text{NiO}/\text{GaAs}$  (а) и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GaAs}$  (б) в процессе термического оксидирования

На начальном этапе оксидирования в результате взаимодействия компонентов полупроводника с оксидами никеля и кобальта происходит быстрое образова-

ние оксидов галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$ , для некоторых образцов  $\text{NiO}/\text{GaAs}$  фиксируется и  $\text{As}_2\text{O}_5$  (данные РФА), тогда как при собственном оксидировании  $\text{GaAs}$  мышьяк в неокисленном состоянии выделяется в ходе реакции оксидов мышьяка с галлием и сегрегируется вблизи внутренней границы раздела. Выделяющийся в ходе транзита  $\text{Ni}$  вблизи внутренней границы раздела может образовывать арсениды  $\text{NiAs}$  (данные РФА), которые фиксируются при небольших температурах и временах оксидирования ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ , до 20 мин), а при увеличении параметров процесса раскисляются с образованием арсенатов никеля. Для кобальта используемыми методами исследования арсениды зафиксированы не были, что, видимо, связано с тем, что преобладающим транзитным взаимодействием является передача кислорода от  $\text{Co}_3\text{O}_4$  галлию и мышьяку с превращением его в  $\text{CoO}$ . Однако и  $\text{CoO}$  может вступать в реакции транзита с выделением кобальта, взаимодействующего с мышьяком. Для оксидов переходных металлов ярко выражена тенденция к вторичным взаимодействиям с оксидами мышьяка на развитых этапах процесса. Поэтому образующиеся за счет протекания транзита в достаточных количествах оксиды мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$  вступают во вторичные взаимодействия с оксидами-хемостимуляторами с образованием арсенатов никеля  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  и кобальта  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$  (данные РФА, ИКС). Фиксироваться в пленках арсенаты никеля и кобальта начинают при температурах  $450 - 470\text{ }^\circ\text{C}$ , что гораздо ниже температур начала формирования арсената галлия при собственном оксидировании  $\text{GaAs}$  (ближе к  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). На развитых этапах процесса концентрация оксида галлия перестает заметно изменяться – реакции транзита кислорода на внутренней границе раздела замедляются, а прирост толщины пленок в основном осуществляется за счет перехода от преимущественно оксидного состава к арсенатному, что сопровождается уменьшением плотности. Образование арсенатов улучшает электрофизические характеристики пленок.

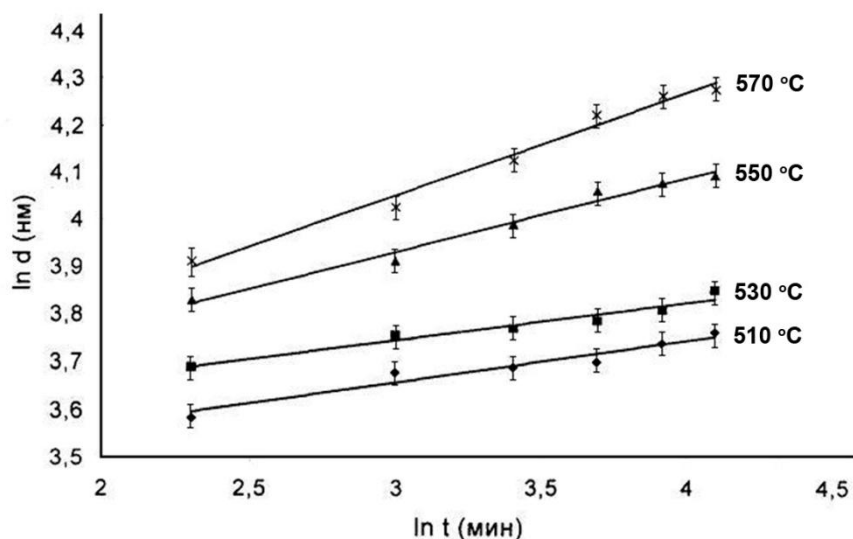
Таким образом, выбор оксидов d-металлов ( $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) в качестве хемостимуляторов оксидирования арсенида галлия, наносимых на его поверхность, вполне оправдан, поскольку, являясь транзиторами кислорода и для галлия, и для мышья-

яка, они обеспечивают тем самым более полное оксидирование GaAs при уменьшении количества несвязанного мышьяка на внутренней границе раздела.

Отсутствие зависимости параметров процесса от исходной толщины слоя оксида для гетероструктур NiO/GaAs и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GaAs}$  указывает на ведущую роль взаимодействий на интерфейсе, протекающих между нанесенным оксидом и арсенидом галлия. Для одной толщины нанесенного слоя оксидов никеля и кобальта (25 нм) для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  характерны большие значения относительного прироста толщины пленок при одинаковых режимах оксидирования, что связано с разветвлением транзита за счет участия в нем двух оксидов -  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и CoO.

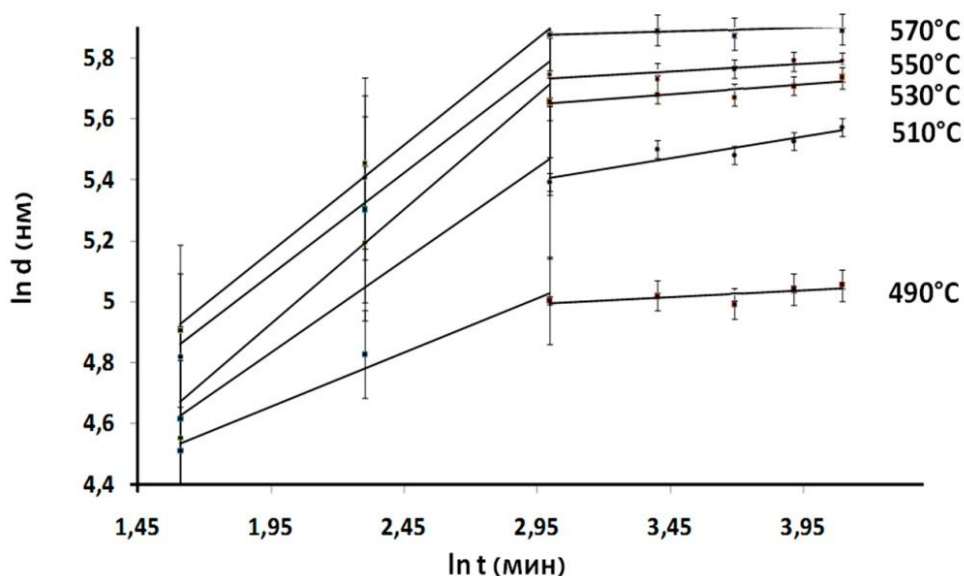
#### **4.2. Формирование оксидных пленок термооксидированием гетероструктур NiO/InP и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$**

Поскольку на примере гетероструктур NiO( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )/GaAs установлено, что разница в несколько десятков нанометров значимо не влияет на кинетические параметры процесса оксидирования, образцы на фосфиде индия формировали с одной толщиной слоя хемостимулятора наноразмерного диапазона (30 нм для NiO и 80 нм для  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). При оксидировании гетероструктур NiO/InP не происходит смены механизма процесса во времени (рис. 4.20), а низкие значения  $n_{\text{ср}}$  (меньшие 0,5) подтверждают твердофазную природу определяющего процесса, лимитируемого диффузией в твердой фазе (табл.4.6). ЭЭА (169 кДж/моль) несколько уменьшается по сравнению собственным оксидированием InP (270 кДж/моль), но остается величиной того же порядка (табл.4.6), что позволяет говорить о транзитном механизме действия хемостимулятора.



**Рис. 4.20.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) термоокисидирования гетероструктур NiO/InP в интервале температур 510-570 °С.

Окисидирование гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  в отличие от собственного окисидирования фосфида индия протекает в два этапа (рис.4.21, табл. 4.6) – с достаточно небольшим значением ЭЭА (60 кДж/моль) на первом этапе, небольшом по времени, и высокой ЭЭА (870 кДж/моль) на втором.



**Рис. 4.21.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) термоокисидирования гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  в интервале температур 490-570 °С

Резкое повышение значения ЭЭА на втором этапе окисидирования гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  связано с тем, что образующийся в результате интенсивного



транзита оксид фосфора вступает во взаимодействие с оксидами кобальта и индия (образуется преимущественно за счет транзита) с формированием разнообразных фосфатов (табл. 4.8). При этом практически отсутствует прирост толщины пленок при всех температурах оксидирования. Значения  $n_{cp}$ , заметно меньшие 0,5, свидетельствуют об определяющем характере твердофазных взаимодействий, лимитируемых диффузией в твердой фазе. При этом оба нанесенных на поверхность InP хемостимулятора обеспечивают прирост толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием полупроводника (см. табл. 4.7) до 38% (NiO) и 80 % (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Таблица 4.6

**Кинетические параметры процессов оксидирования гетероструктур  
d-MeO/InP**

Гетеро-структура	T, °C	$n \pm \Delta n$		$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$		ЭЭА, кДж/моль	
NiO/InP	510	0,06±0,01		0,13±0,01		169	
	530	0,13±0,01					
	550	0,13±0,01					
	570	0,20±0,02					
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /InP		I этап	II этап	I этап	II этап	I этап	II этап
	510	0,27±0,03	0,07±0,003	0,35±0,05	0,03±0,002	60	870
	530	0,36±0,04	0,02±0,001				
	550	0,38±0,01	0,01±0,001				
	570	0,36±0,03	0,01±0,001				
	590	0,49±0,07	0,04±0,003				
Эталон InP, собственное оксидирование		ЭЭА = 273 кДж/моль					

**Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термооксидировании гетероструктур NiO/InP и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/InP в сравнении с оксидированием немодифицированного InP**

Гетероструктура	Т, С°	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени оксидирования, %			
		10 мин.	30 мин.	50 мин.	70 мин.
NiO (30 нм)/ InP	510	21	36	31	24
	530	25	43	38	31
	550	29	54	51	43
	570	32	58	52	46
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (80 нм)/ InP	510	48	67	59	43
	530	62	84	76	67
	550	59	81	72	63
	570	52	64	51	38

На ИК спектрах оксидированных гетероструктур NiO/InP (рис. 4.22 и табл. 4.8), помимо минимумов пропускания, отвечающих подложке ( $\nu = 625, 653, 683 \text{ см}^{-1}$ ), фиксируются минимумы пропускания, соответствующие оксидам In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\nu = 535, 565, 722 \text{ см}^{-1}$ ) и NiO ( $\nu = 430, 460 \text{ см}^{-1}$ ). Наиболее значимые изменения в спектрах с ростом времени оксидирования наблюдаются в районе  $920 - 1250 \text{ см}^{-1}$ . Образующийся в этом интервале широкий неглубокий минимум (рис. 4.22) свидетельствует о формировании кислородной координации фосфора в процессе образования различных фосфатов за счет взаимодействий оксида фосфора с оксидами никеля и кобальта. При увеличении времени оксидирования происходит дальнейшая трансформация структурных полиэдров фосфатов с появлением оптических колебательных мод, соответствующих индивидуальным фосфатам: Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $\nu = 1083, 1140 \text{ см}^{-1}$ ), Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\nu = 968 \text{ см}^{-1}$ ), InPO<sub>4</sub> ( $\nu = 1092 \text{ см}^{-1}$ ), In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $\nu = 787, 1242 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4.22 и табл. 4.8). Формирование фосфатов в пленках при достаточно низкой температуре оксидирования (450 °С) связано с интенсивным транзитом кислорода, начинающимся на границе раздела NiO/InP с самого начала процесса, и приводящим к быстрому накоплению оксидов индия и фосфора, вступающих во вторичные взаимодействия между собой, а P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> взаимодействует и с NiO.

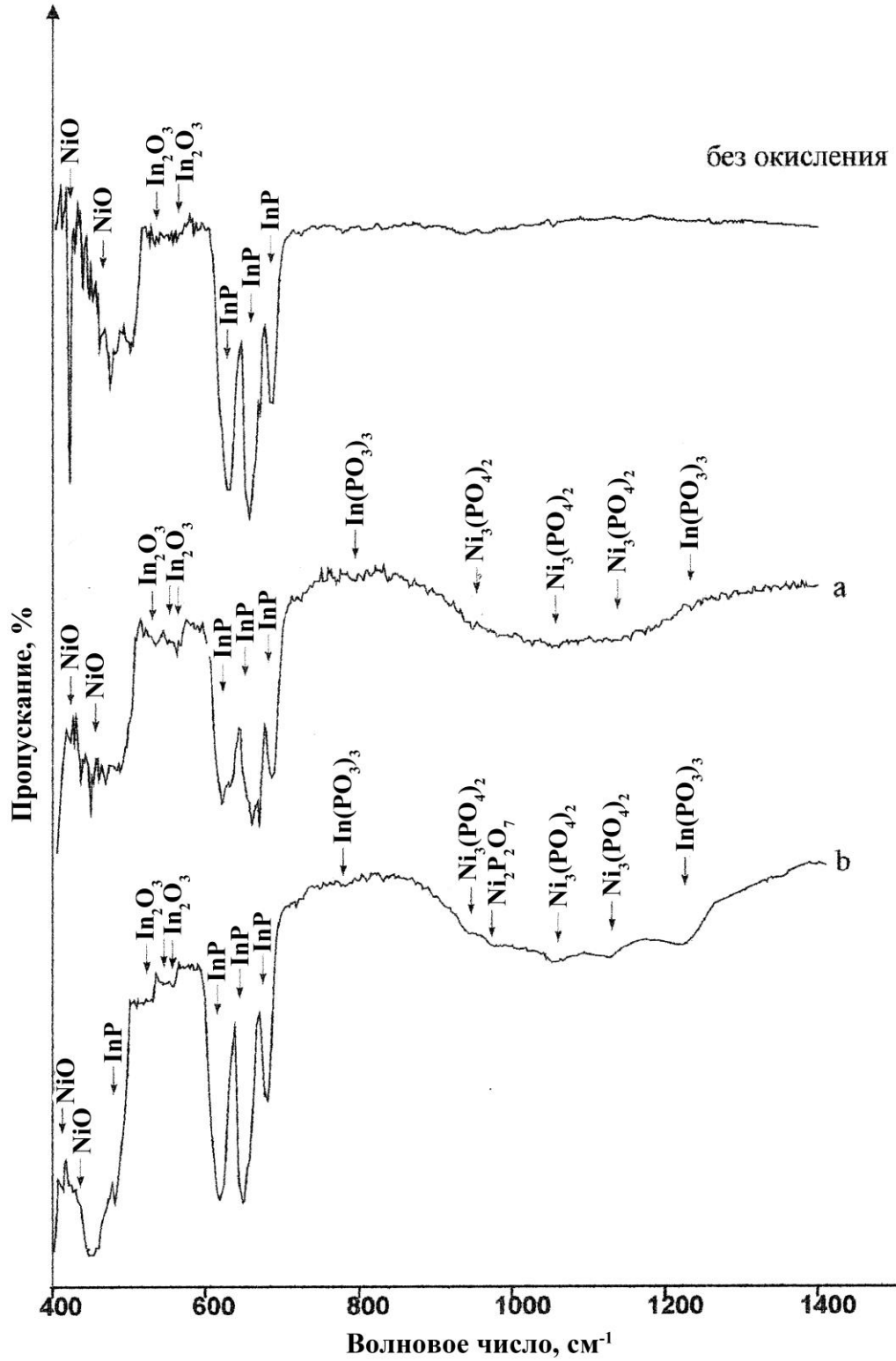


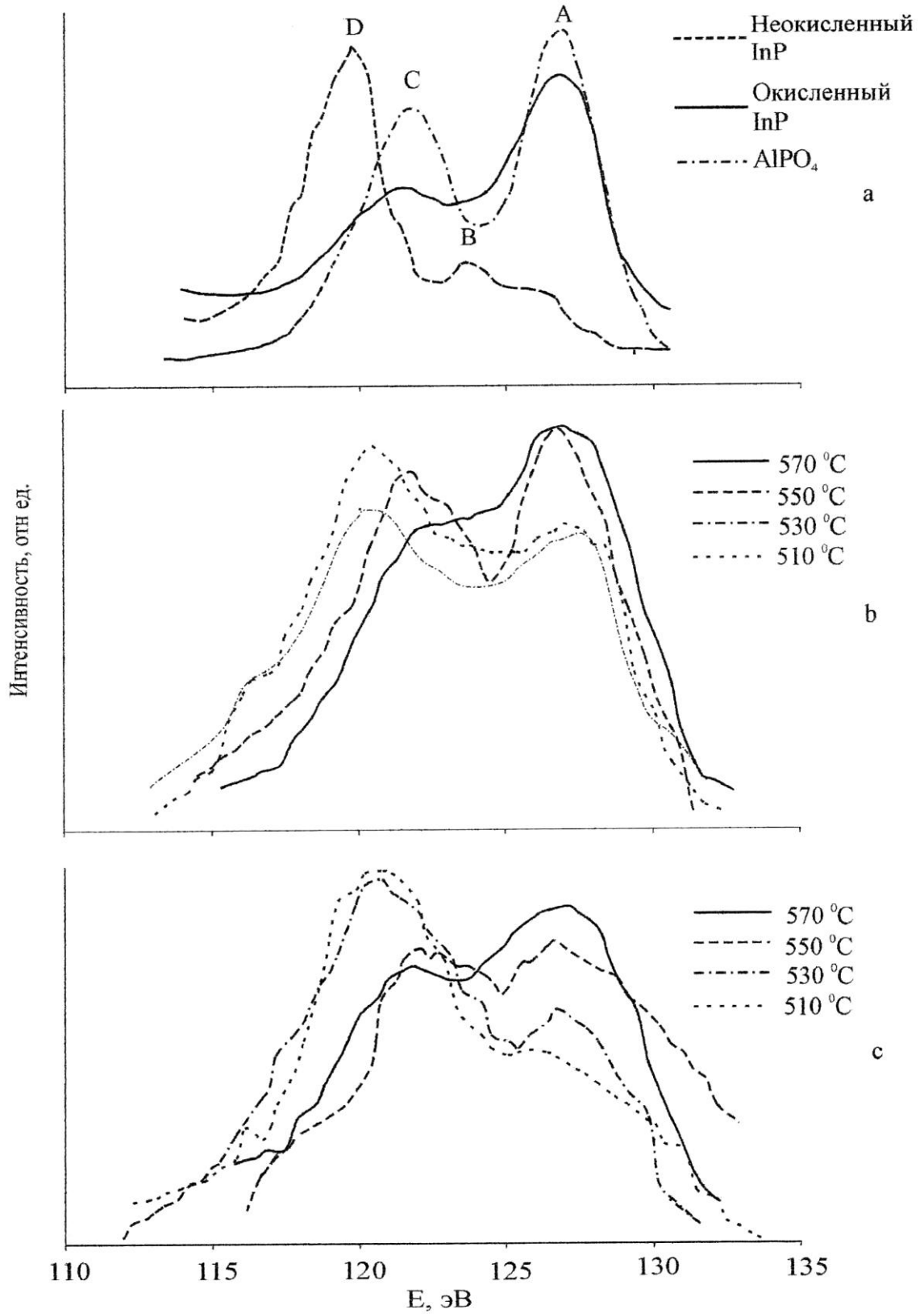
Рис. 4.22. ИК спектры неоксидированной гетероструктуры NiO/InP и оксидированных в режимах: 530°C, 30 мин (а), 530°C, 90 мин (б).

**Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
d-MeO/InP (данные ИКС, [298, 300, 301])**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Соединения	
	T, °C	τ, мин.	InP	MeO
NiO/InP	неоксидированная		InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535)	NiO (430, 460)
	450	60	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	NiO (430, 460) Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140)
	530	30	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	NiO (430, 460) Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140)
	530	90	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /InP	неоксидированная		InP (625, 653, 683)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (570)
	420	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (570) Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960)
	450	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (570) Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960)
	480	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (570) Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1194) Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1117, 1282, 1310)
	510	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1194) Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1117, 1282, 1310)
	540	100	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (535, 565, 722) InPO <sub>4</sub> (1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (787, 1242)	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (960) Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1194) Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1117, 1282, 1310)

Методом УМРЭС (глубина проникновения излучения ~ 40 и 80 нм) подтверждены данные ИКС об интенсивном формировании фосфатов и полифосфатов никеля и индия при оксидировании гетероструктур NiO/InP (рис. 4. 23). На

расстоянии 40 нм от поверхности пленки формирование тетраэдрической координации фосфора кислородом происходит уже при 510 °С, что подтверждается наличием на спектре пика с энергией 126 эВ, отвечающего группе  $[\text{PO}_4]^{3-}$  (рис. 4.23, б). С ростом температуры окисления интенсивность этого пика значительно возрастает. При этом пик, отвечающий фосфору в неокисленном InP, уменьшается по интенсивности и сдвигается в сторону более высоких энергий (со 119 эВ до  $\approx 121$  эВ), что связано с некоторым смещением локализованных s-электронов фосфора на связь с кислородом и свидетельствует об увеличении степени координации фосфора кислородом. При глубине проникновения излучения 80 нм спектр пленки, сформированной при температуре окисления 510 °С, соответствует фактически неокисленному InP, что объясняется небольшой толщиной (менее 80 нм) данной пленки. Появление пика с энергией 126 эВ фиксируется, начиная с 530 °С. Из представленных спектров (рис. 4.23, с) видно, что в прилегающих к подложке областях пленок интенсивность пика группы  $[\text{PO}_4]^{3-}$  при соответствующих температурах несколько ниже, а пика с энергией 119 эВ выше, чем на глубине 40 нм. Это может свидетельствовать о наличии связей фосфор-никель вблизи внутренней границы раздела, возникающих за счет выделения металлического никеля в ходе транзитных взаимодействий.



**Рис. 4.23.**  $P_{L2,3}$  - спектры фосфора эталонов ( $AlPO_4$  - соединение, имеющее тетраэдрическую координацию фосфора кислородом) (а) и гетероструктур NiO/InP, окисированных в режимах 510-570 °C, 100 мин: глубина проникновения излучения 40 нм (b) и 80 нм (c).

Данные ИКС для оксидированных гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  (рис 4.24) свидетельствуют о присутствии в исследуемых пленках  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\nu = 535, 565, 722 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\nu = 570 \text{ см}^{-1}$ ). Гало с  $\nu = 900 - 1200 \text{ см}^{-1}$  является набором пиков разных фосфат-анионов. При самой высокой температуре оксидирования (рис. 4.24, е) наряду с уменьшением интенсивности минимума пропускания  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\nu = 570 \text{ см}^{-1}$ ) широкая область поглощения полифосфатов, как и в случае оксидирования гетероструктур  $\text{NiO}/\text{InP}$ , распадается на отдельные группы пиков, отвечающие определённому виду фосфатов:  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\nu = 960 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $\nu = 1117, 1282, 1310 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\nu = 1194 \text{ см}^{-1}$ ).

Обогащение пленок фосфатами с ростом температуры оксидирования подтверждается и данными РФА (рис. 4.25). Об этом свидетельствуют увеличение интенсивности рефлекса с  $d = 3,719 \text{ \AA}$  и появление рефлекса с  $d = 1,807 \text{ \AA}$ , отвечающих  $\text{InPO}_4$  (см. рис. 4.25, б). Наличие в пленках, помимо установленного ИКС оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $d = 2,880 \text{ \AA}$ ), также и оксида  $\text{CoO}$  ( $d = 1,4544 \text{ \AA}$ ) является результатом протекания транзитных взаимодействий хемостимулятора с компонентами подложки.

Анализ профилей распределения элементов по глубине пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ , показывает (рис. 4.26), что слой приблизительно до половины общей толщины пленки обогащен кислородом (до 52 – 54 %). Фосфор в этом слое практически отсутствует, по глубине пленки он начинает фиксироваться при дальнейшем продвижении к межфазной границе. Присутствие индия на поверхности пленки свидетельствует о его значительной диффузии в слой хемостимулятора. Соотношение компонентов в приповерхностных областях пленки при температуре процесса  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствует оксидам индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (см. рис. 4.24).

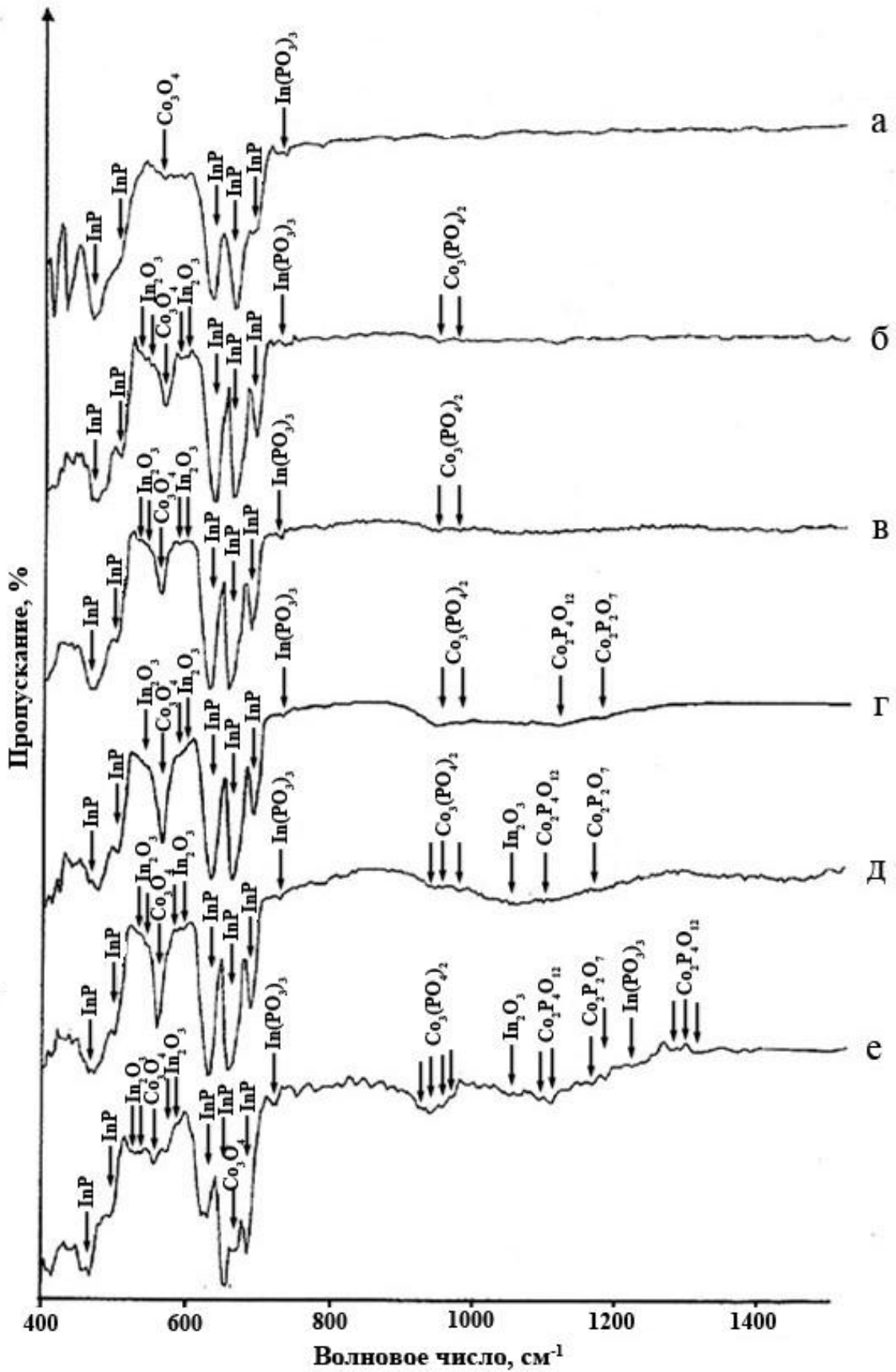
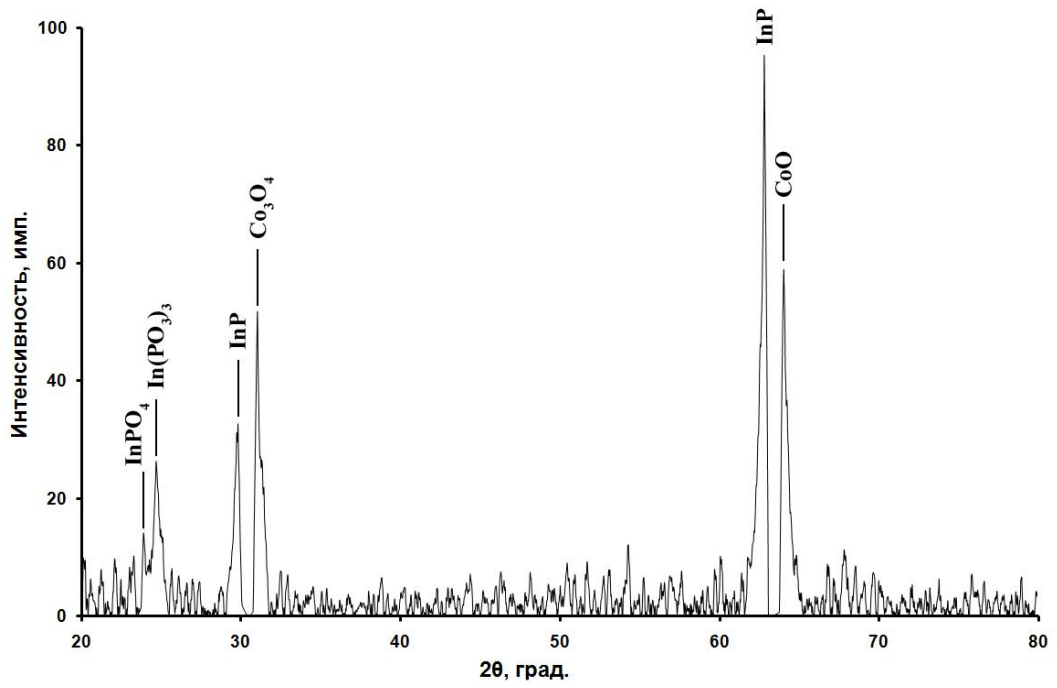
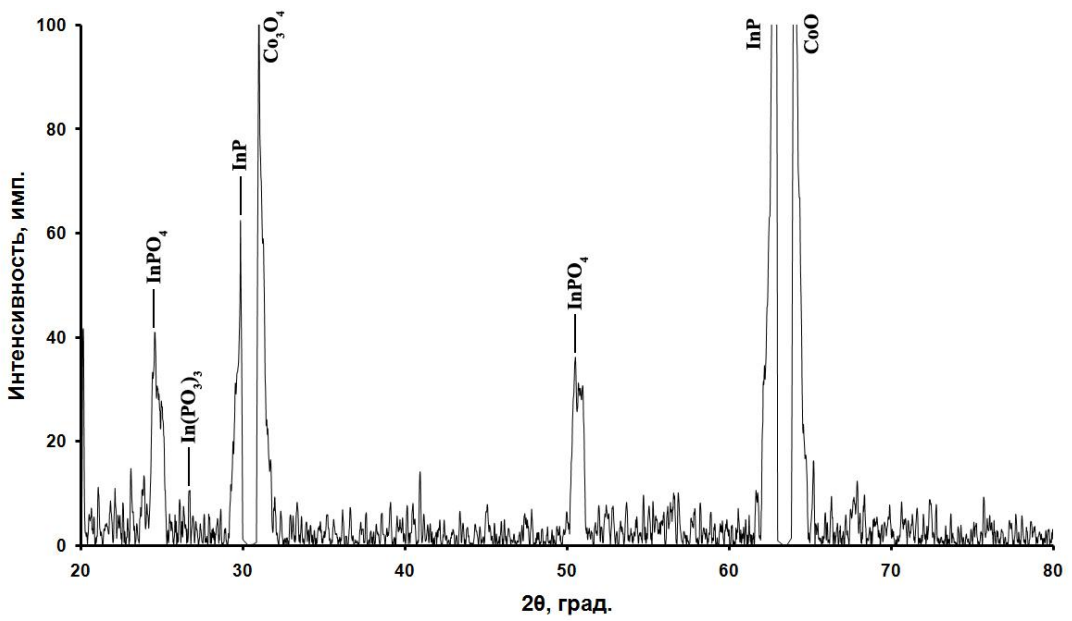


Рис. 4.24. ИК спектры неоксидированной гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  (а) и оксидированных в режимах: 420°C, 100 мин (б), 450°C, 100 мин (в), 480°C, 100 мин (г), 510°C, 100 мин (д), 540°C, 100 мин (е).



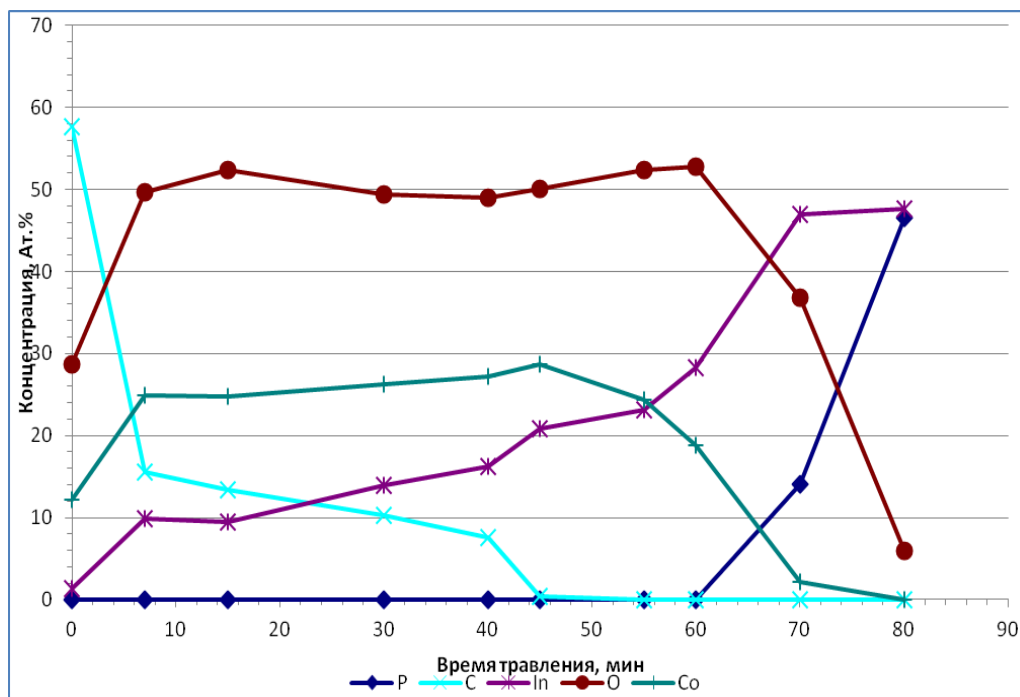


а)



б)

**Рис. 4.25.** Дифрактограммы гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ , окисированных в режимах:  $530^\circ\text{C}$ , 60 мин (а) и  $550^\circ\text{C}$ , 60 мин (б).



**Рис. 4.25.** Оже-профили распределения элементов в пленке, сформированной окислением гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  в режиме  $530\text{ }^\circ\text{C}$  60 мин.

При дальнейшем продвижении в глубь пленки кобальт представлен преимущественно оксидом  $\text{CoO}$  с очень малым избытком кобальта по сравнению со стехиометрическим, что является результатом протекания транзитных взаимодействий хемостимулятора с полупроводником. Соотношение  $\text{O/P}$ , хотя и меньшее 4, указывает на формирование фосфатного каркаса, что подтверждается данными РФА (см рис. 4.24, а). Выделившийся в ходе транзита в небольших количествах кобальт вблизи границы пленка – подложка может взаимодействовать с фосфором с образованием фосфида. Аналогичная ситуация наблюдалась при окислении гетероструктур  $\text{NiO}/\text{InP}$ , когда формирование фосфида никеля подтверждено данными УМРЭС.

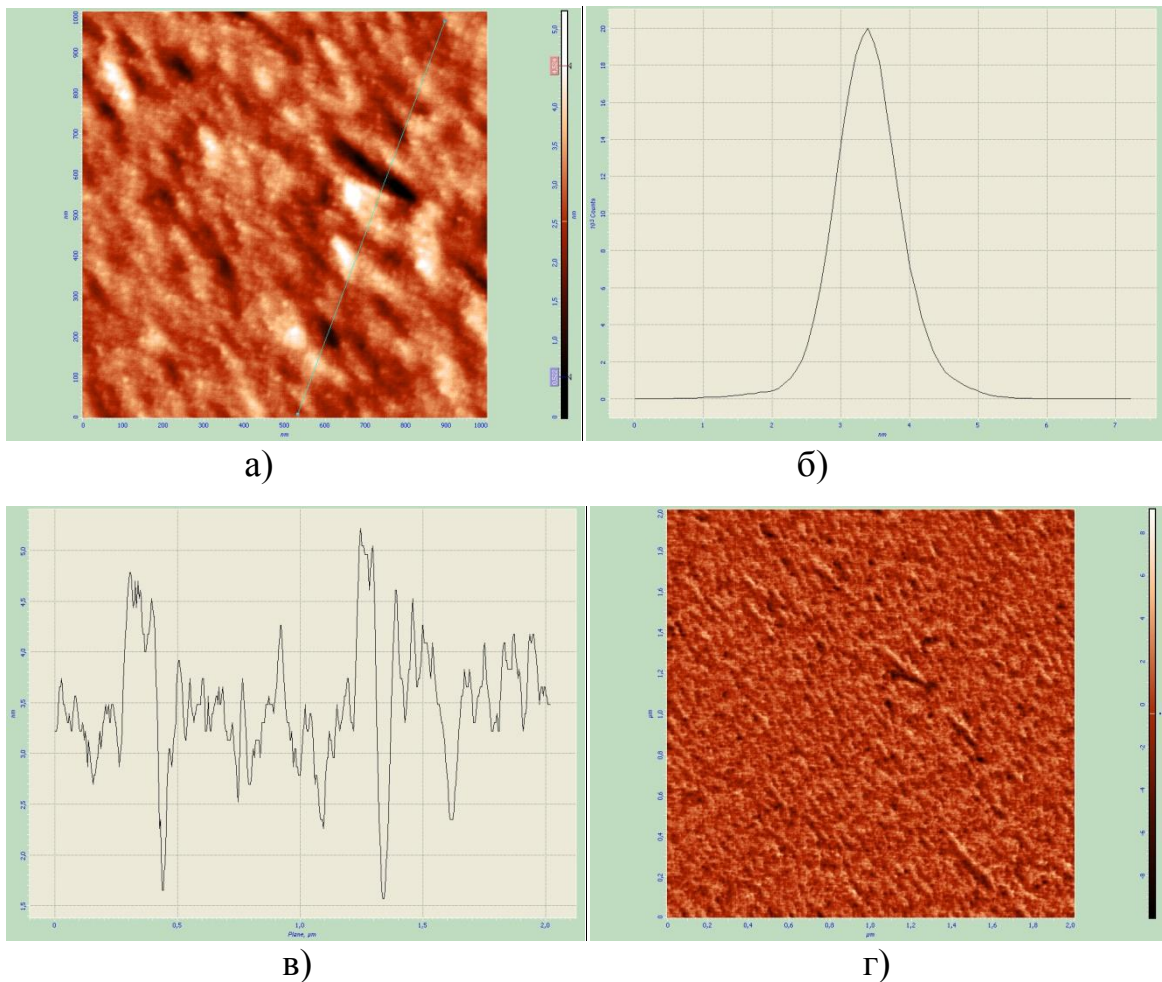
По данным АСМ поверхность неокисленной гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  является гладкой, перепад высот составляет 7 нм, а среднее значение высоты – 3 нм при области сканирования  $2 \times 2$  мкм (см. рис. 4.26, табл. 4.9). Шероховатость, определяемая как среднеарифметическое отклонение высоты профиля, составляет 0,39 нм, среднеквадратичная шероховатость также является весьма

низкой – 0,53 нм, что свидетельствует о высокой гладкости поверхности гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ , сформированной методом магнетронного распыления.

Таблица 4.9

**Параметры шероховатости поверхности гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$**

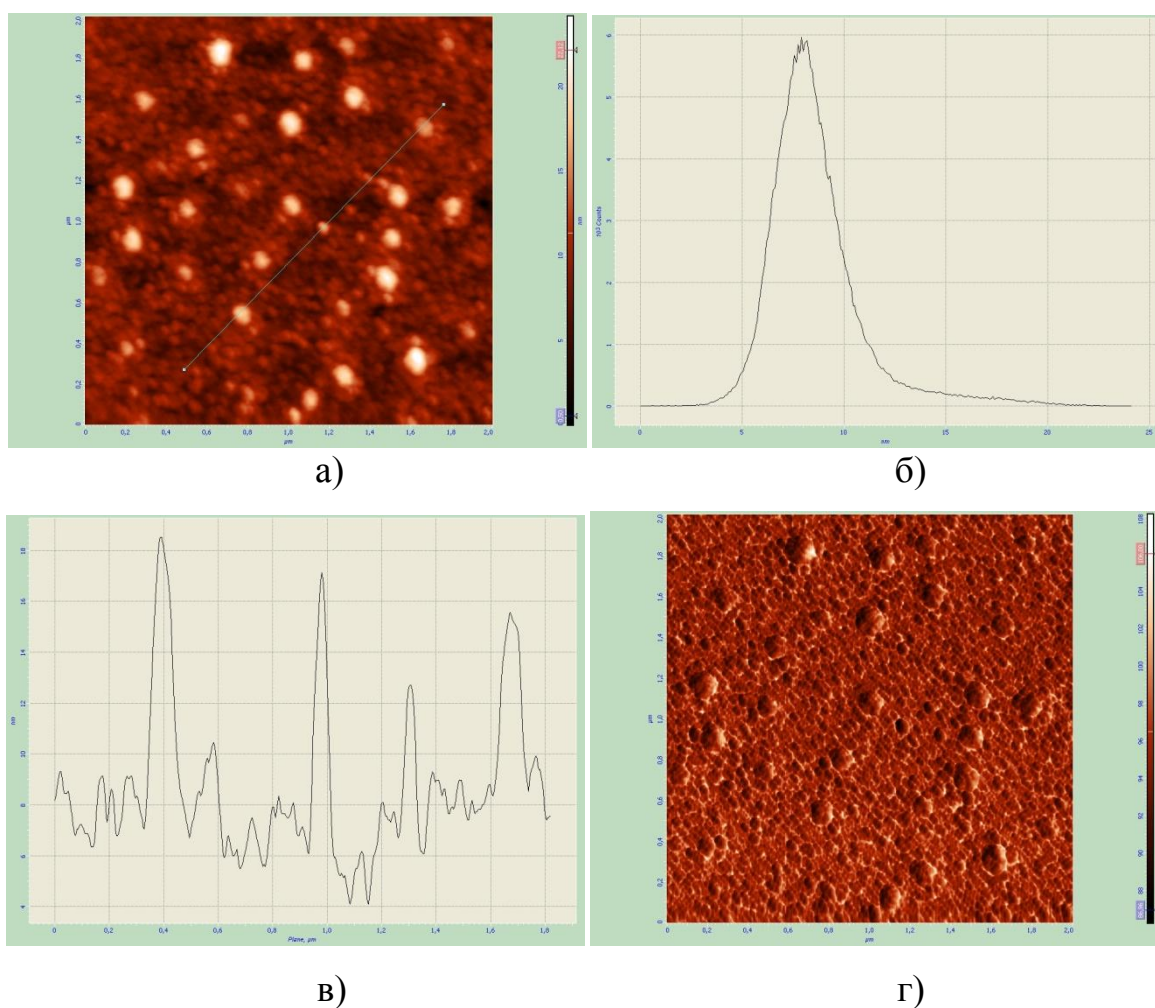
Гетероструктура	Перепад высот Z, нм	Среднеквадратичная шероховатость RMS, нм	Среднеарифметическая шероховатость R, нм
Неоксидированная $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$	7	0,53	0,39
Оксидированная в режиме 500 °С, 20 мин $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$	24	2,38	1,64



**Рис. 4.26.** АСМ-изображение (а), гистограмма распределения высоты микрорельефа (б), профиль (в), фазовый контраст (г) поверхности неоксидированной гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  (2x2 мкм)

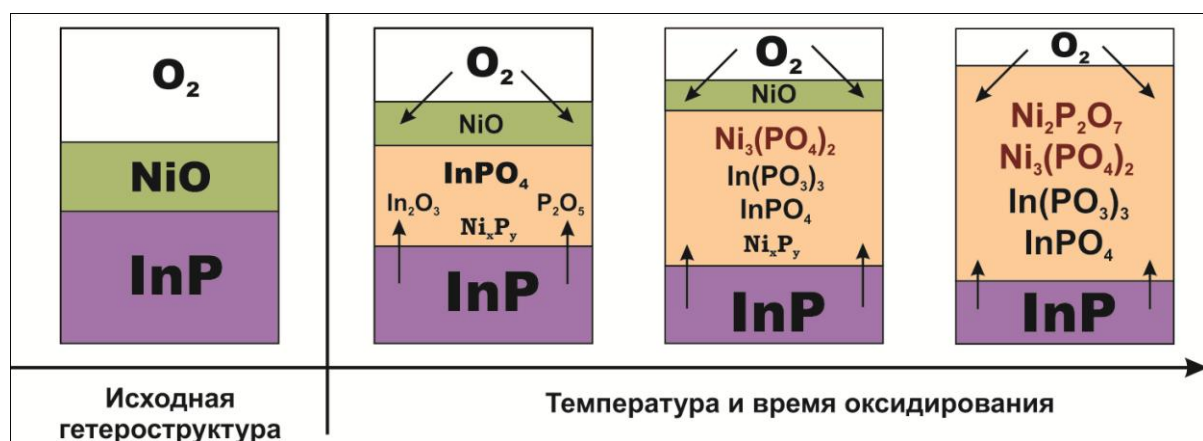
После оксидирования морфология поверхности изменяется (см. рис. 4.27, табл. 4.9). Перепад высот микрорельефа для той же области сканирования увели-

чивается до 24 нм при среднем значении высоты 12 нм. После оксидирования пик гистограммы распределения высоты микрорельефа смещается в сторону больших значений от 3 нм до 7 нм. Шероховатость поверхности немного увеличивается: среднеарифметическая шероховатость – до 1,64 нм, а среднеквадратичная шероховатость – до 2,38 нм, оставаясь при этом весьма небольшой по величине. Таким образом, морфология поверхности сформированной оксидированием пленки отражает зеренную структуру с низкой шероховатостью с размером зерен до 200 нм.

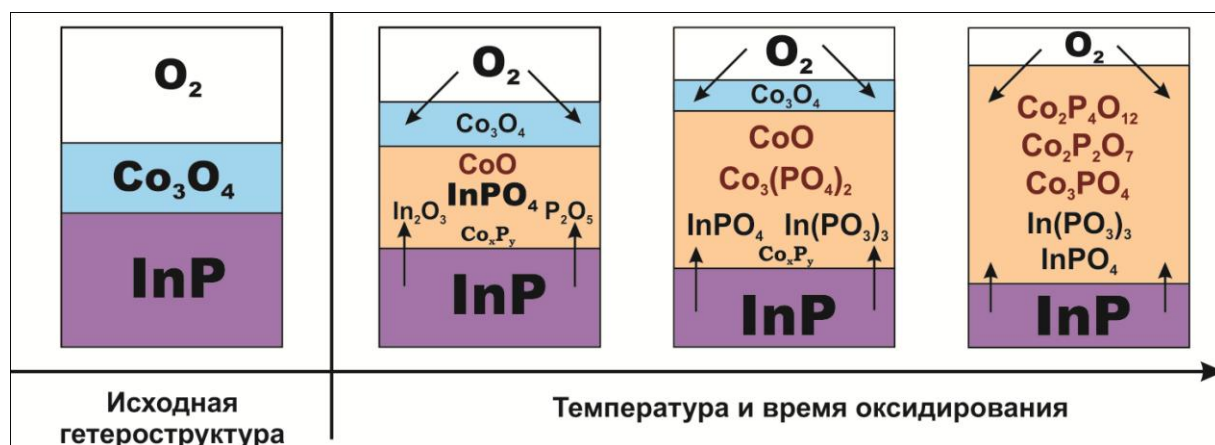


**Рис. 4.27.** АСМ-изображение (а), гистограмма распределения высоты микрорельефа (б), профиль (в), фазовый контраст (г) поверхности гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ , оксидированной в режиме  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 мин ( $2 \times 2\text{ }\mu\text{км}$ )

Анализируя всю совокупность вышеизложенных данных, эволюцию гетероструктур  $\text{NiO}/\text{InP}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  в процессе оксидирования наглядно можно представить в виде следующей схемы (рис. 4.28).



а)



б)

**Рис. 4.28.** Схемы эволюции гетероструктур NiO/InP (а) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/InP (б) в процессе термического оксидирования.

Эффективные взаимодействия оксидов никеля и кобальта с компонентами полупроводниковой подложки InP на начальном этапе оксидирования способствуют быстрому образованию оксидов индия In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Возможность возникновения связей никель-фосфор и кобальт-фосфор с образованием соответствующих фосфидов, возникающих вблизи внутренней границы раздела за счет выделения никеля и кобальта в ходе транзитных взаимодействий, косвенно подтверждается данными УМРЭС и ОЭС, однако методом РФА фосфиды зафиксированы не были.

Быстрое нарастание концентрации In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в самом начале оксидирования приводит к протеканию реакций вторичного фазообразования между этими оксидами (данные ИКС, РФА, УМРЭС) и формированию фосфатного каркаса (InPO<sub>4</sub>, In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Ярво выраженная склонность основных NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к вторич-

ному взаимодействию с кислотными оксидами (а оксиды фосфора гораздо более кислотны по своей природе, чем оксиды мышьяка) приводит к образованию в пленках разнообразных фосфатов. На развитых этапах процесса образование фосфатов (полифосфатов) никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , и кобальта  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  вносит существенный вклад в прирост толщин пленок с учетом того, что для InP характерно образование стеклообразных полифосфатов при оксидировании [67, 79]. Формирование фосфатов в пленках осуществляется и при низких температурах процесса (450 °C), когда при собственном оксидировании фосфида индия практически не наблюдается заметного роста оксидной пленки.

Таким образом, оксиды никеля и кобальта выступают эффективными хемостимуляторами оксидирования фосфида индия, способствующими более полному оксидированию компонентов полупроводника, модифицирующими состав синтезируемых пленок за счет интенсивного формирования фосфатного каркаса при гораздо меньших температурах и временах оксидирования в сравнении с собственным оксидированием InP. Разветвление транзита за счет взаимодействий индия и фосфора как с  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , так и  $\text{CoO}$ , приводит к большим значениям относительного прироста толщины пленок при оксидировании гетероструктур  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  по сравнению с  $\text{NiO}/\text{InP}$ .

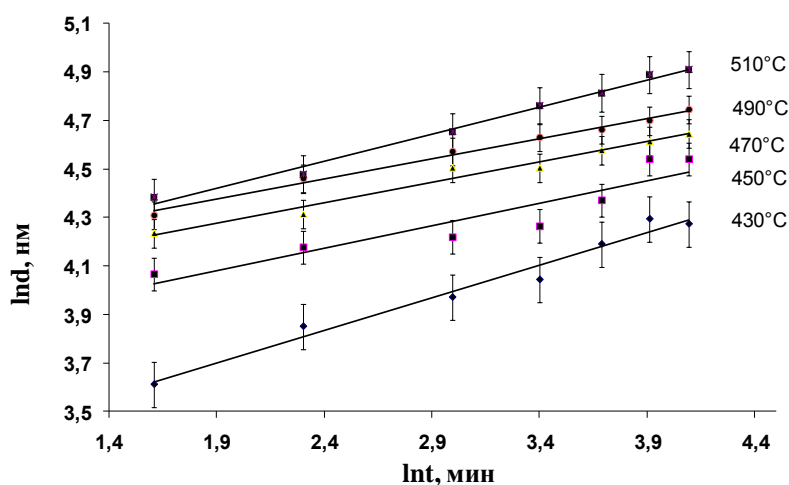
#### 4.3. Термооксидирование гетероструктур $\text{V}_2\text{O}_5/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

Наличие нескольких устойчивых степеней окисления у ванадия (+4 и +5) и легкость их взаимного перехода в оксиде за счет несимметричного расположения ионов кислорода вокруг ионов металла, рыхлости в упаковке металл-кислородных полиэдров [217] позволяют ожидать проявления хемостимулирующей активности  $\text{V}_2\text{O}_5$  в процессах оксидирования фосфида индия и арсенида галлия по каталитическому механизму. Способность ванадия в высшей степени окисления ковалентно связывать атомы кислорода, его склонность к образованию ванадил-ионов, кислотный характер  $\text{V}_2\text{O}_5$ , позволяющий ему включаться не только в катионную (как Ni и Co), но и в анионную составляющую формируемых пленок – все это

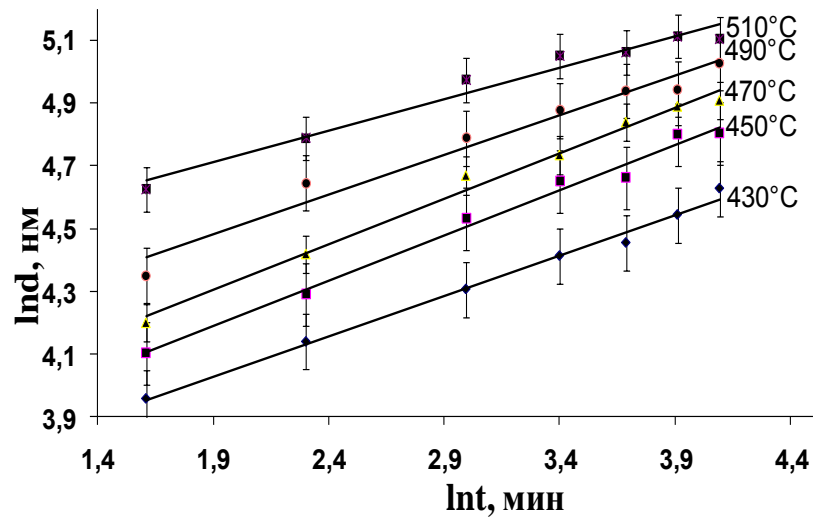
резко отличает пентаоксид ванадия от оксидов кобальта и никеля и должно влиять на состав и свойства формируемых в процессах оксидирования гетероструктур  $V_2O_5/A^{III}B^V$  оксидных пленок.

Кинетические кривые оксидирования гетероструктур  $V_2O_5/A^{III}B^V$  с разной толщиной слоя оксида на поверхности приведены на рис. 4.29 – 4.32. Рассчитанные кинетические параметры для каждой из оксидированных гетероструктур отражены в таблице 4.10.

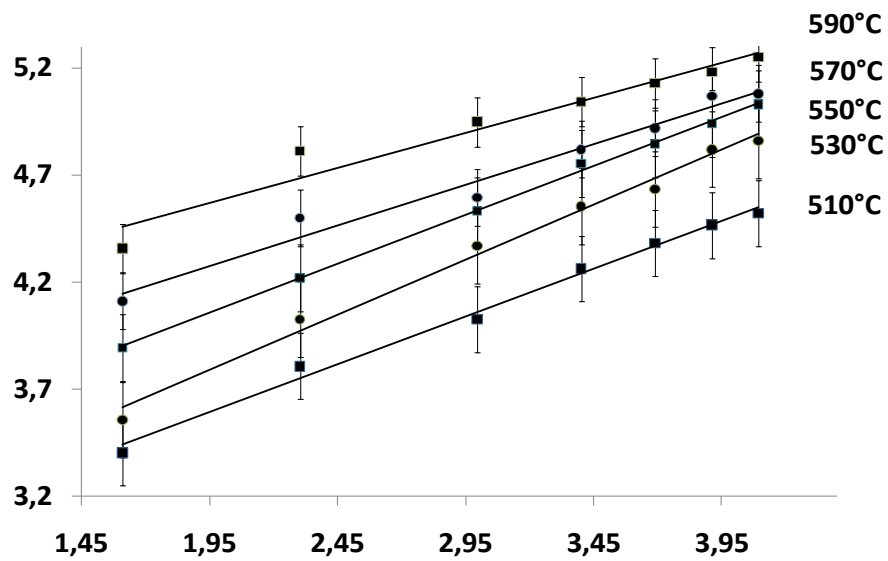
Для образцов на фосфиде индия с исходной толщиной оксида ванадия на поверхности 25 нм ЭЭА составляет 30 кДж/моль (табл.4.10). Для образцов с более тонким слоем оксида (15 нм) ЭЭА чуть больше – 37 кДж/моль, но с учетом точности вычисления этой величины (~10%) можно считать эти величины практически одинаковыми. Таким образом, для гетероструктур  $V_2O_5/InP$  с разной толщиной хемостимулятора характерно резкое снижение ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием InP (273 кДж/моль).



**Рис. 4.29.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования гетероструктур  $V_2O_5(15 \text{ нм})/GaAs$  в интервале температур 430-510 °С.

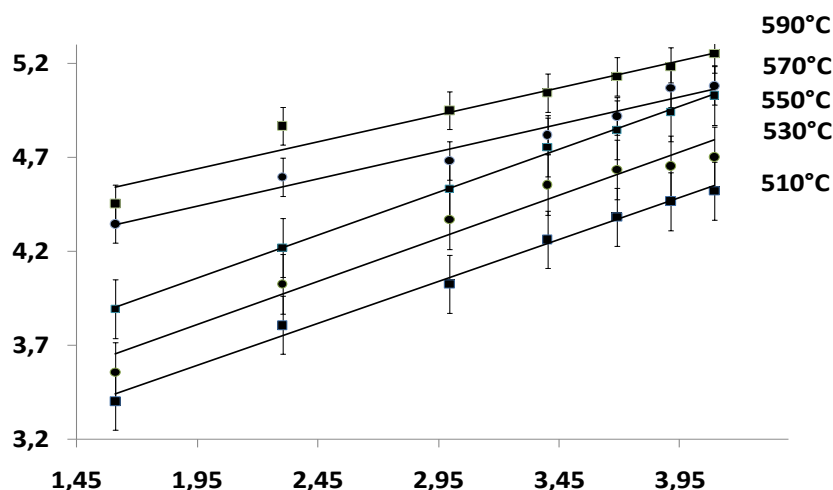


**Рис. 4.30.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ nm})/GaAs$  в интервале температур 430-510 °С.



**Рис. 4.31.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования гетероструктур  $V_2O_5(15 \text{ nm})/InP$  в интервале температур 510-590 °С.





**Рис. 4.32.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) термоокисления гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$  в интервале температур 510-590 °С.

Таблица 4.10

**Кинетические параметры процессов термоокисления гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ и } 15 \text{ нм})/A^{III}B^V$**

Гетероструктура	T, °C	$n \pm \Delta n$	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$	$\ln k$	ЭЭА, кДж/моль
$V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$	500	$0,13 \pm 0,07$	$0,20 \pm 0,07$	12,6	<b>30</b>
	520	$0,27 \pm 0,06$		12,8	
	540	$0,10 \pm 0,10$		12,8	
	560	$0,31 \pm 0,11$		13,3	
	590	$0,19 \pm 0,01$		13,7	
$V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$	500	$0,25 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	12,4	<b>37</b>
	520	$0,24 \pm 0,01$		12,7	
	540	$0,23 \pm 0,01$		13,1	
	560	$0,22 \pm 0,01$		13,2	
	590	$0,23 \pm 0,07$		13,8	
$V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$	430	$0,25 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,05$	12,9	<b>40</b>
	450	$0,27 \pm 0,08$		13,1	
	470	$0,29 \pm 0,01$		13,4	
	490	$0,31 \pm 0,05$		13,5	
	510	$0,34 \pm 0,04$		13,7	
$V_2O_5(15 \text{ нм})/GaAs$	430	$0,19 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,05$	12,5	<b>55</b>
	450	$0,26 \pm 0,06$		12,8	
	470	$0,29 \pm 0,04$		12,9	
	490	$0,30 \pm 0,05$		13,2	
	510	$0,28 \pm 0,02$		15,5	
Эталон InP, собственное окисление		ЭЭА = 273 кДж/моль			
Эталон GaAs, собственное окисление		ЭЭА=110 кДж/моль			

Аналогичная ситуация реализуется и при оксидировании гетероструктур  $V_2O_5/GaAs$ . Значение ЭЭА для процесса оксидирования образцов  $V_2O_5/GaAs$  с толщиной хемостимулятора 25 нм составляет 40 кДж/моль (табл.4.10), а для гетероструктур со слоем оксида в 15 нм – 55 кДж/моль, что также гораздо меньше ЭЭА собственного оксидирования арсенида галлия (110 кДж/моль). Поскольку показатель степенного уравнения для указанных систем  $n_{cp} < 0.5$ , то справедливо утверждение о преобладании твердофазных взаимодействий в процессе оксидирования, лимитируемых диффузией в твердой фазе.

В исследуемых процессах зафиксирован значительный рост относительного увеличения толщины пленок по сравнению с собственным термооксидированием полупроводников: для фосфида индия оно составляет в среднем от 70 % для 500 °С до 110% для 560 °С, для арсенида галлия – 60% для 500 °С до 90% для 560 °С (см. табл. 4.11).

Таблица 4.11

**Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термооксидировании гетероструктур  $V_2O_5/InP$  и  $V_2O_5/GaAs$  в сравнении с оксидированием немодифицированных  $InP$  и  $GaAs$**

Гетероструктура	Т, °С	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени оксидирования, %					
		10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
$V_2O_5$ (15 нм)/ $InP$	500	65	64	67	62	61	62
	540	72	79	88	86	97	94
	560	99	101	108	110	106	102
$V_2O_5$ (15 нм)/ $GaAs$	500	58	61	63	59	56	60
	540	62	69	71	81	79	77
	560	72	84	89	87	82	81

Ранее [116] было высказано предположение о каталитическом механизме хемостимулирующего действия магнетронно нанесённого на поверхность фосфида индия и арсенида галлия слоя  $V_2O_5$  в 300 нм. ЭЭА процесса оксидирования  $V_2O_5/InP$  составляла 30 кДж/моль, а оксидирования  $V_2O_5/GaAs$  – 38 кДж/моль. В пользу катализа в исследуемых в данной работе процессах оксидирования  $V_2O_5/InP$  ( $GaAs$ ) свидетельствует и то, что при уменьшении толщины слоя оксида

ванадия на порядок (с 300 до 25 нм) изменения ЭЭА практически не происходит (30 кДж/моль при 300 нм  $V_2O_5$  и 30 кДж/моль при 25 нм  $V_2O_5$  – для InP; 38 кДж/моль и 40 кДж/моль соответственно – для GaAs). Если при оксидировании гетероструктур с одной исследованной толщиной  $V_2O_5$  (300 нм) было трудно доказать факт катализа, то в нашем случае такие низкие значения ЭЭА при наноразмерной толщине нанесённого хемостимулятора свидетельствуют в пользу каталитического механизма.

По данным ИКС (см. рис. 4.33 и табл. 4.12) в пленках, сформированных оксидированием гетероструктур  $V_2O_5$  (25 нм)/InP, присутствуют полосы поглощения, отвечающие оксидам  $V_2O_5$  ( $\nu = 412 \text{ см}^{-1}$ ) и  $In_2O_3$  ( $\nu = 535, 1085 \text{ см}^{-1}$ ). Процесс фосфатообразования в пленках усиливается с ростом температуры оксидирования (см. рис. 4.33, а, в), о чем свидетельствует увеличение интенсивности минимумов пропускания  $InPO_4$  ( $\nu = 980, 1092 \text{ см}^{-1}$ ). В этом же направлении возрастает и содержание сложных фосфатов  $VO(PO_3)_3$  ( $\nu = 826, 1142 \text{ см}^{-1}$ ),  $(VO)_2P_2O_7$  ( $\nu = 825 \text{ см}^{-1}$ ), катионная составляющая которых представлена ванадил-ионами, содержащими ванадий как в степени окисления +5, так и +4. Необходимо отметить, что ванадий в степени окисления +5 присутствует в пленках также и в виде  $[VO_4]^{3-}$ -ионов ( $\nu = 788 \text{ см}^{-1}$ ), содержание которых несколько возрастает с ростом температуры. Как и ожидалось, содержание фосфатов в оксидированных гетероструктурах  $V_2O_5/InP$  при тех же параметрах процесса заметно выше, чем в оксидированных образцах V/InP (ср. рис. 4.33 и рис. 3.25), что связано с быстрым накоплением оксида фосфора в пленках за счет воздействия  $V_2O_5$  с самого начала оксидирования образцов.

На ИК спектрах (рис. 4.34 и табл. 4.12) оксидных пленок, сформированных термооксидированием гетероструктур  $V_2O_5/GaAs$ , зафиксировано наличие оксидов  $Ga_2O_3$  ( $\nu = 475, 615, 675, 770 \text{ см}^{-1}$ ),  $As_2O_3$  ( $\nu = 920-930, 1020 \text{ см}^{-1}$ ),  $V_2O_5$  ( $\nu = 412, 1339 \text{ см}^{-1}$ ). Содержание арсенат-ионов  $[AsO_4]^{3-}$  ( $1550-1650 \text{ см}^{-1}$ ) в пленках увеличивается с ростом температуры оксидирования образцов, что коррелирует с уменьшением интенсивности полос поглощения  $As_2O_3$  в этом же направлении и свидетельствует о нарастании вторичных взаимодействий с образованием арсена-

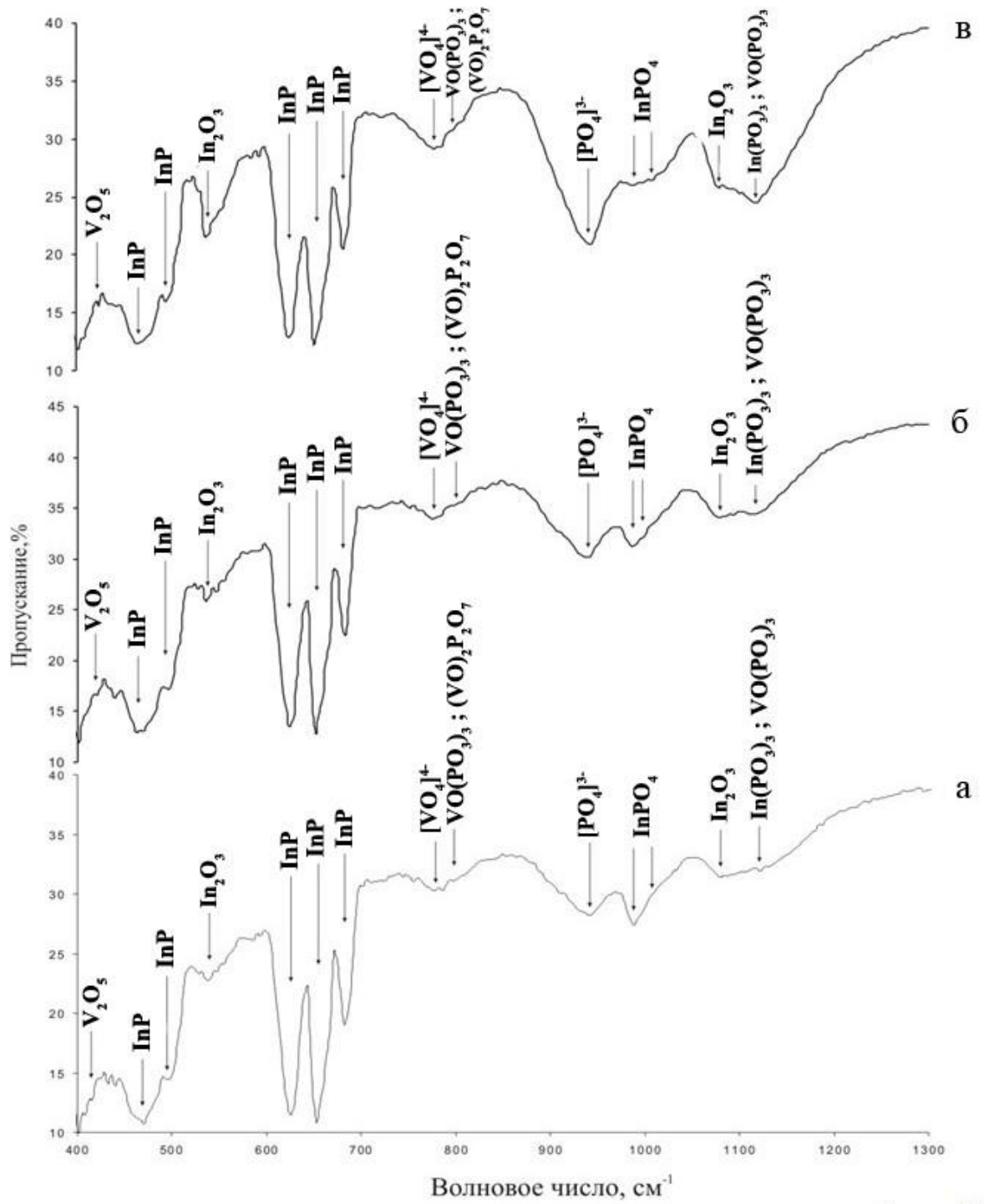
тов (см. рис. 4.34, б, в). Анионная составляющая помимо арсенатов представлена и ванадат – ионами  $[\text{VO}_4]^{3-}$  ( $\nu = 804, 1238 \text{ см}^{-1}$ ), в которых ванадий находится в степени окисления +5.

РФА неоксидированной гетероструктуры  $\text{V}_2\text{O}_5(25)/\text{InP}$  подтвердил, что при магнетронном распылении на поверхности полупроводника формируется слой  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $d = 2,261 \text{ \AA}$ ;  $d = 3,386 \text{ \AA}$ ). После оксидирования на дифрактограмме, помимо пиков  $\text{InP}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , появляется ярко выраженный рефлекс  $\text{InPO}_4$  ( $d = 3,706 \text{ \AA}$ ) и широкая область рефлексов низкой интенсивности, которая может объясняться присутствием в пленках различных полифосфатов с атомным соотношением O/P, близким к 3, в достаточно большой степени аморфизированных. Также фиксируется рефлекс  $\text{VO}_2$  ( $d = 2,261 \text{ \AA}$ ).

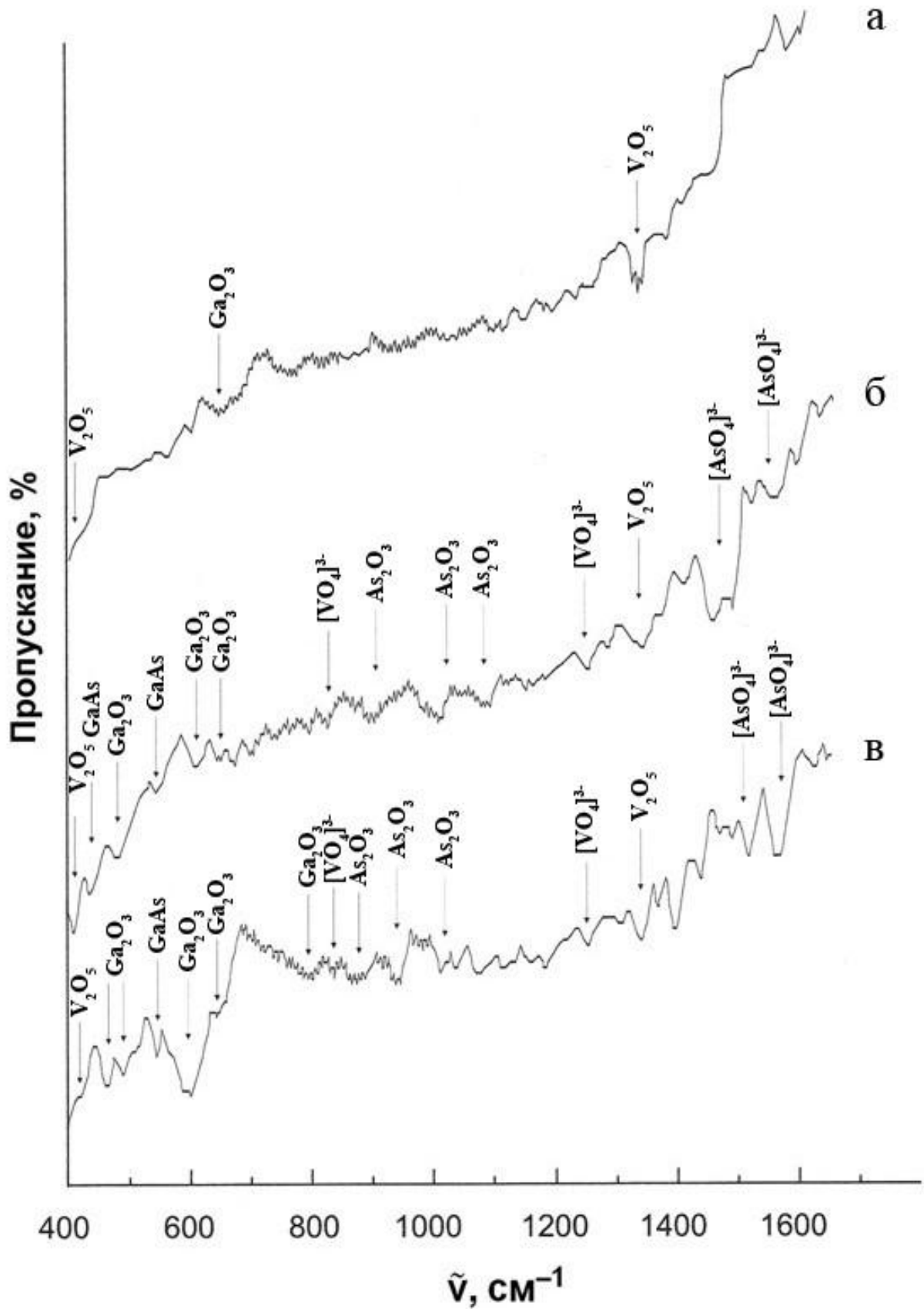
Таблица. 4.12.

Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (данные ИКС, [298, 300, 301])

Гетероструктура	Режим оксидирования		Соединения	
	T, °C	$\tau$ , мин.	InP	$\text{V}_2\text{O}_5$
$\text{V}_2\text{O}_5(25 \text{ нм})/\text{InP}$	20	0	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (535, 1085)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412)
	480	60	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (535, 1085) InPO <sub>4</sub> (980,1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412) $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (826, 1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825) $[\text{VO}_4]^{3-}$ (788)
	520	60	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (535, 1085) InPO <sub>4</sub> (980,1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412) $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (826, 1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825) $[\text{VO}_4]^{3-}$ (788)
	560	60	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (535, 1085) InPO <sub>4</sub> (980,1092) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412) $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (826, 1142) (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (825) $[\text{VO}_4]^{3-}$ (788)
$\text{V}_2\text{O}_5(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$	20	0	GaAs $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (475, 615 675, 770)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412, 1339)
	480	60	GaAs $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (475, 615 675, 770) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920-930, 1020) $[\text{AsO}_4]^{3-}$ (1550-1650)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412, 1339) $[\text{VO}_4]^{3-}$ (804, 1238)
	560	60	GaAs $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (475, 615 675, 770) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (920-930, 1020) $[\text{AsO}_4]^{3-}$ (1550-1650)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (412, 1339) $[\text{VO}_4]^{3-}$ (804, 1238)



**Рис. 4.33.** ИК спектры пропускания гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ nm})/InP$ , оксидированных в режимах: 480 °C, 60 мин (а), 520 °C, 60 мин (б) и 560 °C, 60 мин (в).

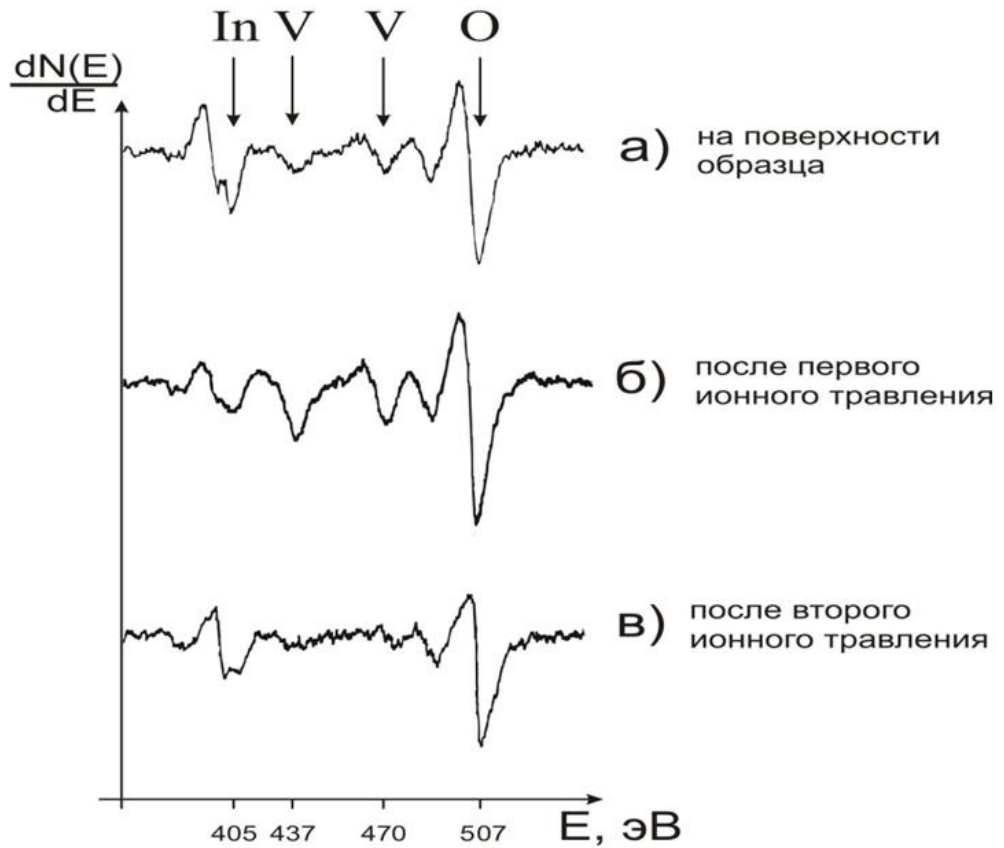


**Рис. 4.34.** ИК спектры пропускания неоксидированной гетероструктуры  $\text{V}_2\text{O}_5(25 \text{ нм})/\text{GaAs}$  (а) и оксидированных в режимах: 480 °С, 60 мин (б) и 560 °С, 60 мин (в).

В оксидированных гетероструктурах  $V_2O_5/GaAs$  по данным РФА, помимо  $V_2O_5$ , фиксируется ряд оксидов ванадия  $VO_2$  ( $d = 2,253 \text{ \AA}$ ),  $V_4O_9$  ( $d = 3.232; 2.637; 2.186 \text{ \AA}$ ),  $V_3O_7$  ( $d = 5.505; 3.018; 2.959 \text{ \AA}$ ). В сформированных пленках присутствуют оксиды компонентов подложки  $Ga_2O_3$  ( $d = 2,362; d = 1,626 \text{ нм}$ ) и  $As_2O_3$  ( $d = 3,243; d = 2,524 \text{ нм}$ ).

По данным ОЭС на поверхности оксидированного в режиме  $560 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 мин образца  $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$  присутствуют кислород, индий и ванадий (рис. 4.35, а). Наличие индия указывает на интенсивную диффузию компонента подложки к внешней границе раздела. В поверхностном слое сформированной пленки индий находится в связанном с кислородом состоянии в виде  $In_2O_3$ , о чем свидетельствует четкий дуплет индия с энергиями 394 и 401 эВ, характерными для оксида индия [306, 308]. Ванадий также присутствует в окисленном состоянии, что подтверждается смещением в сторону меньших энергий пиков чистого ванадия с энергиями 437 и 473 эВ.

После первого ионного травления (глубина порядка 40 нм, рис. 4.35, б) в атмосфере аргона интенсивность пика индия несколько уменьшилась, дуплет стал менее выражен, произошло смещение пиков в сторону больших энергий к значениям 396 и 404 соответственно, характерным для фосфата индия  $InPO_x$  [306, 308]. Это свидетельствует об образовании в средней части пленки различных фосфатов даже при таком небольшом времени оксидирования, что коррелирует с данными ИКС и РФА. Образование фосфатов подтверждается и смещением пика кислорода в сторону большей энергии на 2 эВ. Интенсивность пиков ванадия и кислорода повышается, что является следствием существования в этой области пленки различных окисленных форм ванадия: оксидов ванадия и ванадил-ионов, что подтверждено данными ИКС.



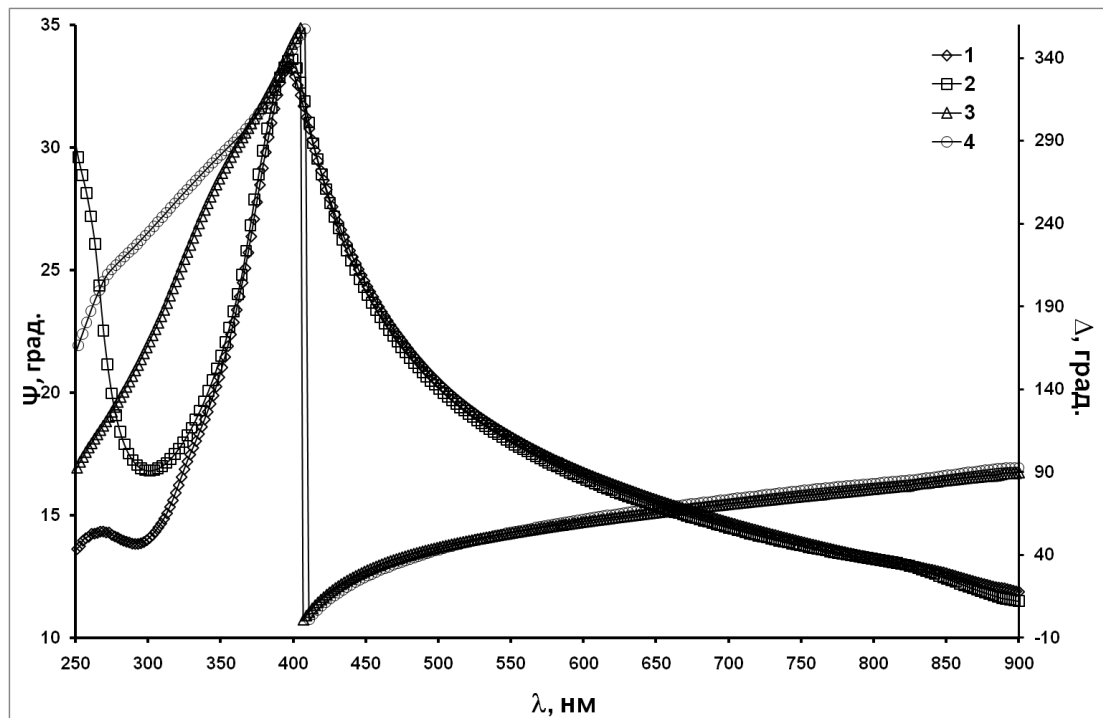
**Рис. 4.35.** Оже-спектр гетероструктуры  $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$ , окисленной в режиме  $560^\circ\text{C}$ , 10 мин.

На оже-спектре после второго ионного травления (глубина порядка 80 нм, рис. 4.35, в) пик ванадия практически исчезает. Это полностью согласуется с данными спектральной эллипсометрии, согласно которой толщина исследуемой пленки с учетом погрешности измерения составляет 81-82 нм. Начинающееся изменение относительной интенсивности малых пиков, составляющих дуплет индия, их смещение в сторону больших энергий, ближе к значениям 403 и 408 эВ, указывают на присутствие индия в виде  $InP$ . Значительное уменьшение интенсивности пика кислорода может свидетельствовать о присутствии фосфора в кислородной координации, значительно меньшей тетраэдрической. После второго травления фактически исследуется межфазная граница пленка-подложка, где присутствует и фосфид индия, и окисленные компоненты подложки.



Пленки, сформированные оксидированием гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , были исследованы методом спектральной эллипсометрии. Ранее было установлено [338, 339], что для собственного оксида на InP, выращенного при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  за 2 часа, показатель поглощения  $k$  достигает 0,3, что объясняется наличием индия в пленке за счет реализации отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления полупроводника [115]. При этом объемное содержание индия в данном собственном оксиде составило порядка 7-8%, что коррелирует с результатами электрофизических измерений, показывающих наличие омической проводимости пленок, сформированных собственным оксидированием фосфида индия [340].

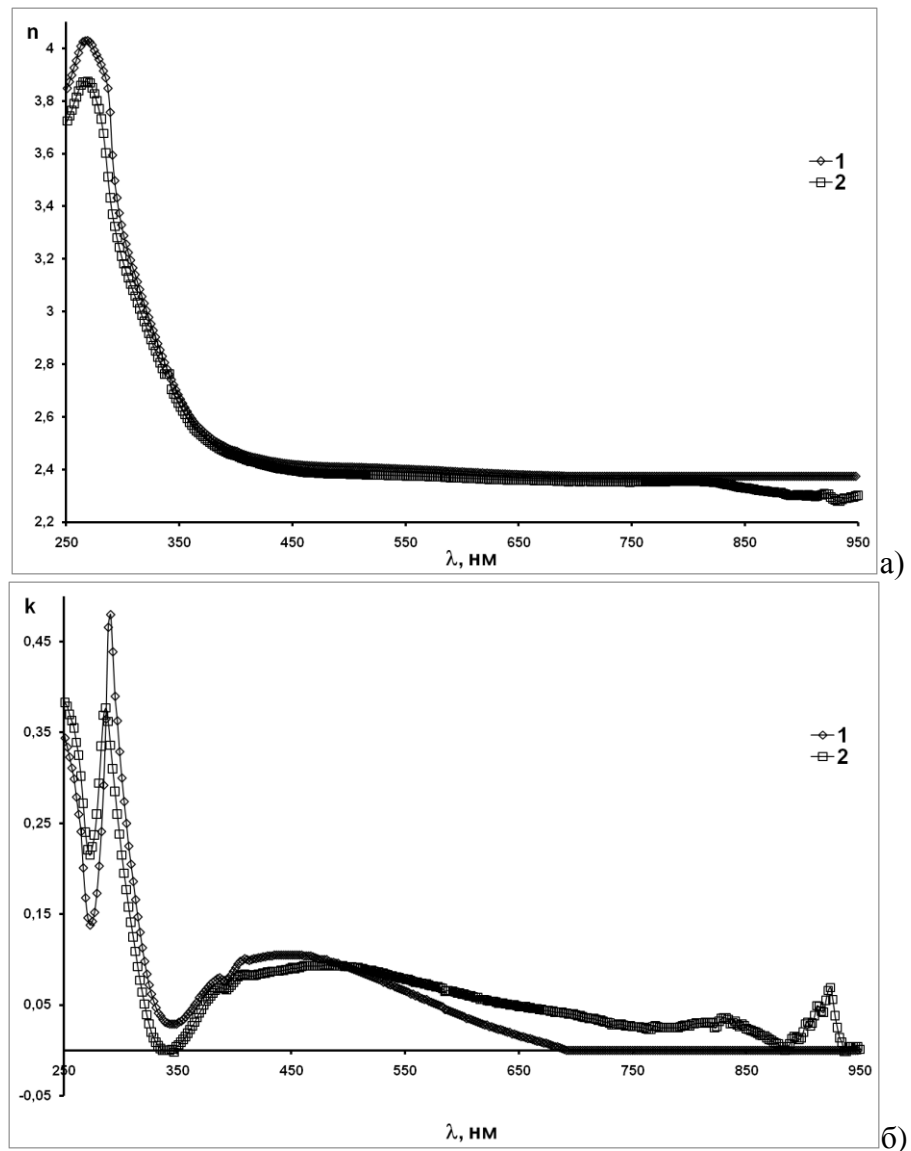
Для гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , оксидированных в режимах  $475 \text{ }^\circ\text{C}$ , 70 мин и  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин, в длинноволновой области (400-900 нм), стандартная модель Коши даёт хорошие результаты фитинга. Для образца, выращенного при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  за 60 мин, спектры эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  представлены на рис. 4.36.



**Рис. 4.36.** Измеренные (кривые 1,3) и рассчитанные (кривые 2,4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров  $\Psi$  (кривые 1,2) и  $\Delta$  (кривые 3,4) для образца  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , оксидированного в режиме  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин.

При этом получены практически одинаковые дисперсионные зависимости и толщины слоёв:  $n=2.25+4.6 \cdot 10^4/\lambda^2$ ,  $k=0.06$ ,  $d=38.5$  нм для  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , оксидированного в режиме  $475^\circ\text{C}$ , 70 мин, и  $n=2.25+4.6 \cdot 10^4/\lambda^2$ ,  $k=0.02$ ,  $d=38$  нм для  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , оксидированного в режиме  $500^\circ\text{C}$ , 60 мин.

Для найденных толщин плёнок (38.5 и 38 нм) решалась обратная задача, и рассчитывались спектры оптических постоянных во всём спектральном диапазоне (рис. 4.37). Для обоих образцов наблюдался размытый максимум поглощения вблизи 500 нм и довольно резкий коротковолновый пик (280 нм), который может проявляться в расчётных спектрах в результате образования нарушенной интерфейсной области.



**Рис. 4.37.** Спектральные зависимости показателя преломления  $n$  (а) и показателя поглощения  $k$  (б) для образцов  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , оксидированных в режимах  $475^\circ\text{C}$ , 70 мин (кривая 1) и  $500^\circ\text{C}$ , 60 мин (кривая 2)

Согласно модели Бругемана [285, 288] обнаруженное поглощение в исследуемых образцах можно интерпретировать включениями индия: для гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ , оксидированных в режимах  $475^\circ\text{C}$ , 70 мин и  $500^\circ\text{C}$ , 60 мин, содержание неокисленного индия в пленках находится на уровне 0.8% и 0.5% соответственно (по сравнению с собственным оксидом уменьшается в 10 раз).

Таким образом, степень окисленности индия при оксидировании гетероструктур  $V_2O_5/InP$  значительно увеличивается по сравнению собственным оксидированием полупроводника. Действительно, согласно данным ИКС и РФА, состав пленок представлен преимущественно фосфатами и полифосфатами индия, фосфатами ванадил-ионов.

Увеличение температуры оксидирования с  $475^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  приводит к уширению и уменьшению пика поглощения (см. рис. 4.37, б, кривые 1 и 2 соответственно), так как с ростом температуры действие хемостимулятора усиливается, что приводит к более выраженному подавлению диффузии индия в пленку и уменьшению его содержания в несвязанном состоянии. Для этой же температуры наблюдается и лучшая корреляция между значениями толщин пленок, измеренных на спектральном и одноволновом эллипсометрах: 38 и 42 нм.

Электрофизические параметры пленок, сформированных оксидированием  $InP$  и  $GaAs$  с наноразмерными слоями  $V_2O_5$  на поверхности, значительно выигрывают в сравнении с собственными оксидными слоями на  $A^{III}B^V$  (см. табл. 4.13). Так, для оксидированных образцов  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$  величина электрической прочности достигает  $2-3 \times 10^6 \text{ В/см}$ , а удельного сопротивления –  $3,6 \times 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , что связано с увеличением содержания фосфатов (данные ИКС, РФА) и практически отсутствием неокисленного индия (данные СЭ) в пленках.

Электрофизические свойства пленок, сформированных окислением гетероструктур  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$

Режим окисления	$E_{пр} \times 10^{-6}, \text{ В/см}$	$\rho \times 10^{-8}, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$
480°C, 60 мин	0,56	5,2
500°C, 60 мин	0,72	8,3
520°C, 60 мин	2,3	26
540°C, 60 мин	3,1	36
560°C, 60 мин	2,1	21

Анализируя всю совокупность данных можно представить «фазовую» эволюцию магнетронно сформированных гетероструктур  $V_2O_5/A^{III}B^V$  в процессе их термоокисления следующей схемой (см. рис. 4.38).

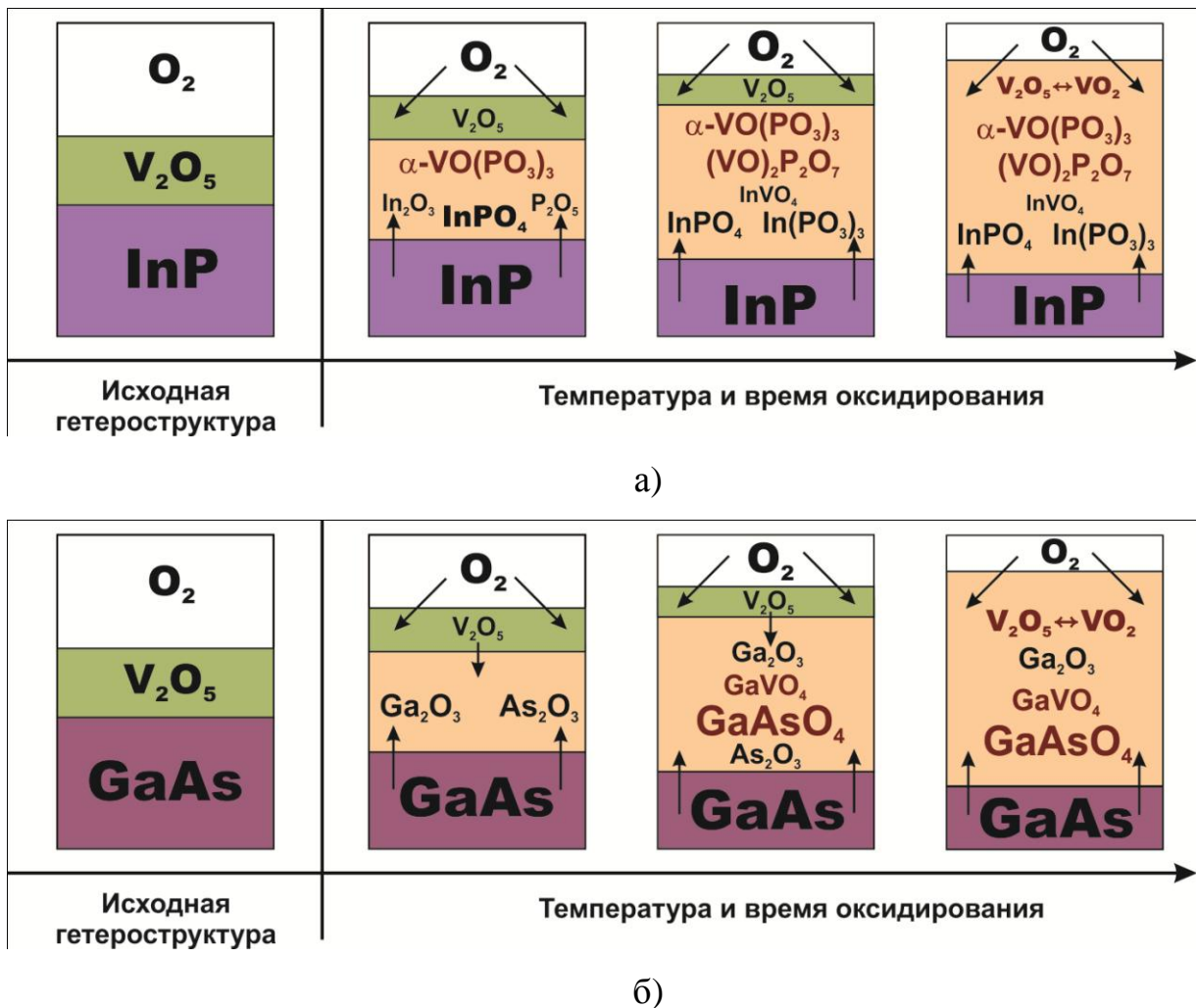


Рис. 4.38. Схемы эволюции гетероструктур  $V_2O_5/InP$  (а) и  $V_2O_5/GaAs$  (б) в процессе термического окисления

На начальном этапе оксидирования в результате хемостимулирующего воздействия  $V_2O_5$ , протекающего по каталитическому типу, происходит резкое нарастание концентраций оксидов:  $In_2O_3$  и  $P_2O_5$  для фосфида индия,  $Ga_2O_3$  и  $As_2O_3$  для арсенида галлия. В отличие от оксидов-транзисторов (например,  $NiO$ ), расходующихся в процессе оксидирования, для  $V_2O_5$  на протяжении всего процесса осуществляется циклическая регенерация  $V_2O_5$  (переход ванадия из степени окисления +5 ( $V_2O_5$ ) в +4 ( $VO_2$ ) и обратно). Этот переход согласно [217] быстро и с малыми энергетическими затратами реализуется через промежуточные оксиды ванадия  $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ , идентифицированные в формирующихся пленках методом РФА. Таким образом, хемостимулирующее воздействие пентаоксида ванадия, заключающееся в интенсивном окислении компонентов полупроводников по каталитическому типу, сохраняется на протяжении всего процесса термооксидирования. Быстрое нарастание концентрации оксидов  $A^{III}$  и  $B^V$  приводит к интенсивному развитию вторичных взаимодействий в системах с образованием фосфата индия и арсената галлия, причем для  $InP$  это выражено более ярко вследствие большей кислотно-основной разницы между оксидами  $A_2O_3$  и  $B_2O_5$  в сравнении с  $GaAs$ . В силу химической природы оксида ванадия (V), учитывая изоструктурность ванадат-ионов с фосфат- и арсенат-ионами, ванадий в виде ванадата включается в формирующиеся фосфатные (в виде  $InVO_4$ ) и арсенатные (в виде  $GaVO_4$ ) каркасы пленок. За счет электронной конфигурации V и ковалентного типа химических связей ванадия с кислородом, в пленках на фосфиде индия металл присутствует и в виде фосфатов ванадила  $VO(PO_3)_3$  и  $(VO)_2P_2O_7$ , что объясняется гораздо большей кислотностью оксида фосфора, чем оксида мышьяка.

Таким образом, термическое оксидирование  $InP$  с магнетронно нанесенным  $V_2O_5$  приводит к очень быстрому, при низких (480 °C) в сравнении с собственным оксидированием фосфида индия температурах, развитию разнообразных процессов фосфатообразования, эффективному связыванию фосфора, действенной блокировке диффузии неокисленного индия в пленку (данные СЭ), что в целом благоприятно сказывается на электрофизических свойствах формируемых пленок. Для  $GaAs$  состав пленок представлен в основном арсенатом галлия, изоструктур-

ным ему ванадатом галлия и оксидом галлия, что является результатом эффективного хемостимулирующего воздействия магнетронно нанесенного слоя  $V_2O_5$  в процессе оксидирования полупроводника.

#### 4.4. Выводы к главе 4

1. При магнетронном нанесении оксидов d-металлов на InP и GaAs формируется интерфейс, содержащий кислород, что позволяет с самого начала процесса кинетически блокировать негативные стадии собственного оксидирования полупроводников, обеспечивает больший относительный прирост толщины пленок и формирование фосфатов и арсенатов как целевых компонентов в гораздо более мягких с точки зрения температуры и времени процесса условиях по сравнению с оксидированием соответствующих структур d-Me/ $A^{III}B^V$ . Отсутствие интерфейсной стадии окисления фосфидов и арсенидов снижает стадийность процессов и способствует интенсивному развитию взаимодействия оксидов с компонентами полупроводников уже на начальном этапе.

2. Установлено максимальное из всех исследуемых оксидов хемостимулирующее действие  $V_2O_5$  в процессах оксидирования InP и GaAs, проявляющееся в максимальном росте относительного увеличения толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием полупроводников, интенсивном развитии процессов фосфато- и арсенатообразования при низких (450-480 °C) температурах, эффективной блокировке диффузии неокисленного индия в пленку (данные СЭ), лучших электрофизических параметрах пленок из всех сформированных.

3. Резкое снижение ЭЭА процессов оксидирования гетероструктур  $V_2O_5$ /InP и  $V_2O_5$ /GaAs по сравнению с собственным оксидированием, независимость значения ЭЭА от толщины нанесенного слоя  $V_2O_5$ , циклический переход ванадия из степени окисления +5 ( $V_2O_5$ ) в +4 ( $VO_2$ ) и обратно (быстрая регенерация  $V_2O_5$ ), динамика изменения относительного прироста толщины пленок говорят о реализации взаимодействия  $V_2O_5$  с компонентами полупроводниковых подложек по каталитическому типу, что обусловлено, прежде всего, химической природой окси-

да ванадия и жестким методом (магнетронное распыление) его нанесения на поверхность полупроводников.

4. Выявлено, что воздействие наноразмерных слоев NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в процессах термоокисидирования InP и GaAs развивается по транзитному типу, в пользу чего свидетельствуют значения ЭЭА, являющиеся величиной одного порядка с ЭЭА собственного окисидирования полупроводников, расход оксидов-хемостимуляторов с развитием процесса во времени, значительное уменьшение прироста относительной толщины пленок на развитом этапе процесса, характерное для транзитного механизма окисидирования. Толщина нанесенного слоя оксида-транзистора определяет длительность его хемостимулирующего воздействия в процессах окисидирования

## ГЛАВА 5. ОСТРОВКИ $V_2O_5$ НА ПОВЕРХНОСТИ InP КАК АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКА

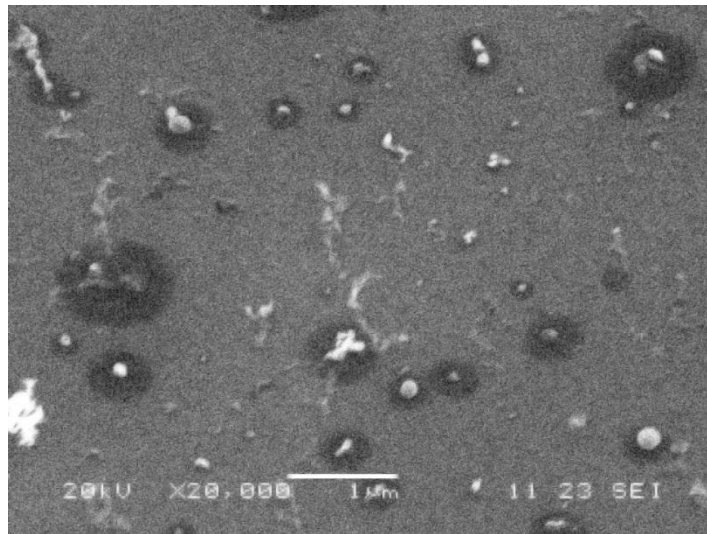
В гетерогенном катализе принято постулировать наличие активных центров на поверхности катализатора еще до начала каталитической реакции, однако на современном уровне развития представлений о катализе можно говорить об определенном сходстве каталитических и цепных реакций [217]. Одним из основных общих признаков катализа и цепных реакций можно считать образование активных центров во время реакции (при катализе это новые, более активные центры, на которых и протекает реакция), что способствует возникновению кинетического сопряжения. Поскольку целый ряд фактов указывает на каталитический механизм действия наноразмерных слоев  $V_2O_5$ , нанесенных на поверхность GaAs и InP, в процессах их хемотростимулированного оксидирования, в работе был осуществлен эксперимент по исследованию влияния наноразмерных островков  $V_2O_5$  на поверхности InP на кинетику и механизм оксидирования последнего. В этом случае nanoостровки  $V_2O_5$  выступают в роли целенаправленно созданных, однако другой природы по сравнению с собственными, активных центров на фосфиде индия. Представляется, что именно на этих новых активных центрах и будет преимущественно начинаться процесс термического оксидирования, при этом рост оксидной фазы на собственных активных центрах поверхности InP практически полностью будет подавлен. Выбор фосфида индия в качестве подложки для формирования наноразмерных островков обусловлен наиболее ярко выраженным каталитическим воздействием  $V_2O_5$  в процессе оксидирования именно этого полупроводника (см. главы 3, 4).

### 5.1. Кинетические характеристики процесса термооксидирования nanoостровковых структур $V_2O_5/InP$

Данные РЭМ подтверждают, что при термооксидировании фосфида индия с наноразмерными островками  $V_2O_5$  на поверхности рост оксидной плёнки начи-

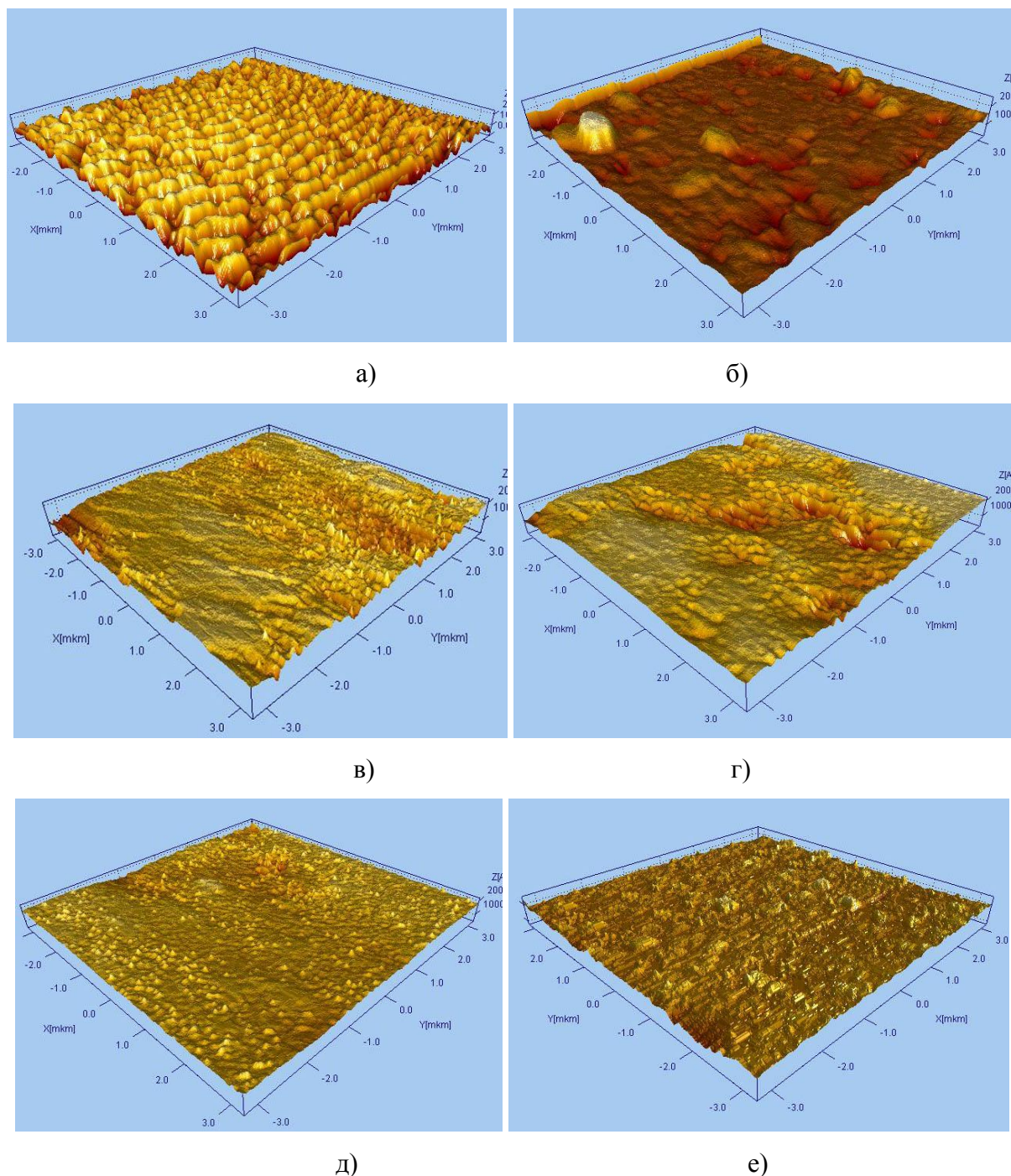


нается именно на этих островках (рис. 5.1). Области более тёмного цвета вблизи наностроек оксида ванадия соответствуют поверхности, обогащённой более лёгким элементом по сравнению с компонентами полупроводника, а именно кислородом. Таким образом, подтверждается связывание кислорода за счет протекания окислительно-восстановительных взаимодействий с участием нанесенных активных центров, а не собственных дефектов подложки, как в процессе собственного оксидирования InP.

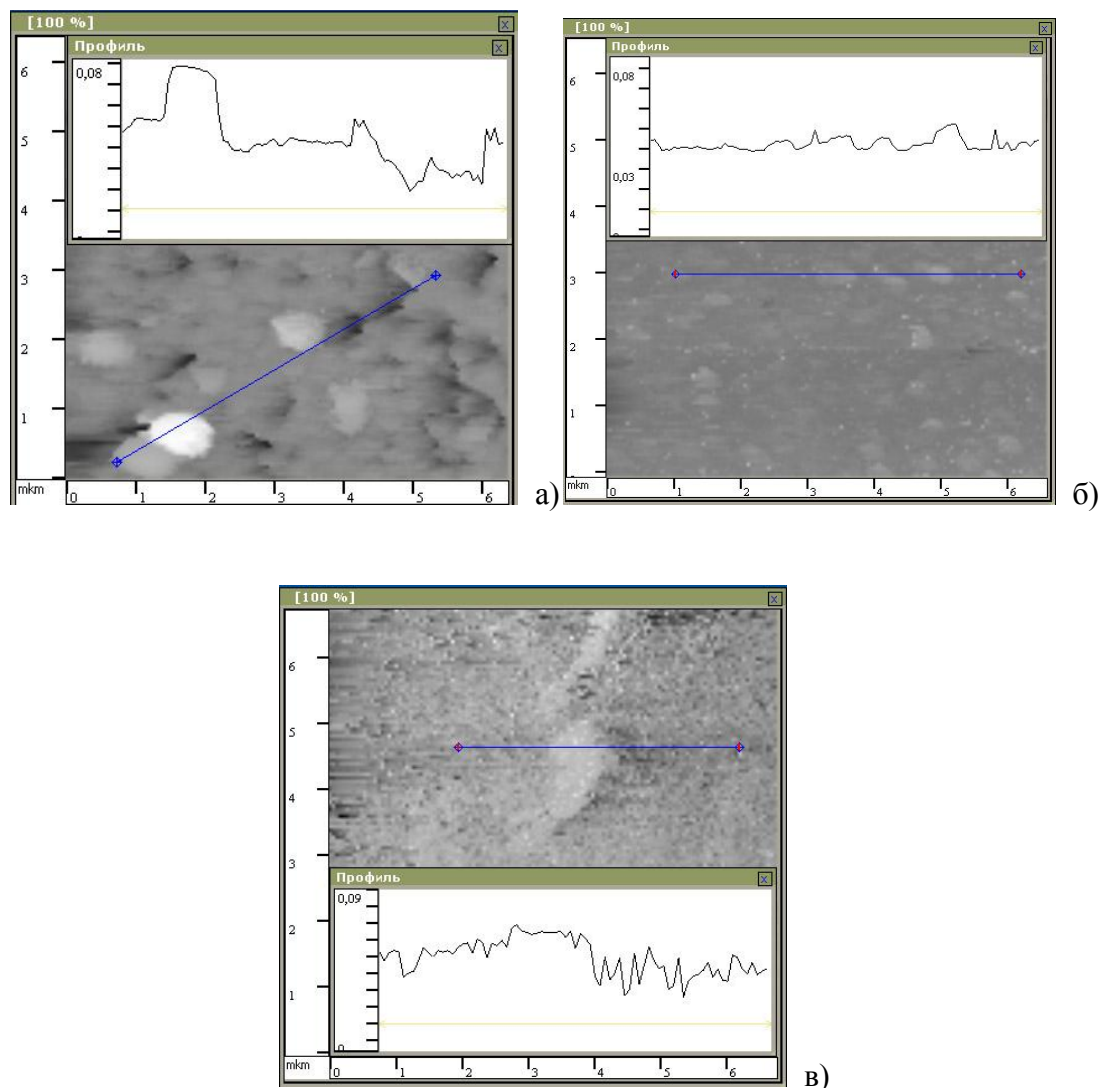


**Рис. 5.1.** РЭМ-изображение образца InP с нанесёнными островками  $V_2O_5$ , оксидированного в режиме 480 °С, 3 мин (увеличение 20000).

Согласно данным СТМ именно в первые 10 минут оксидирования наноструктур происходит наиболее интенсивный процесс зарастания поверхности InP в латеральном направлении между нанесёнными островками (рис. 5.2, 5.3).



**Рис.5.2.** 3D-изображения поверхности неоксидированной (а) и оксидированных nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  в режимах: 530 °С, 1 мин (б), 530 °С, 3 мин (в), 530 °С, 5 мин (г), 530 °С, 8 мин (д), 530 °С, 10 мин (е).

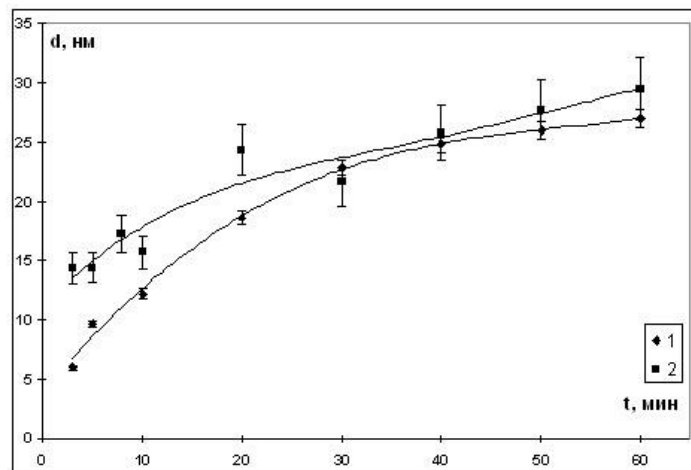


**Рис. 5.3.** СТМ-изображения и профили поверхности nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$ , оксидированных в режимах:  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 мин (а),  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 мин (б),  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин (в).

После оксидирования в течение 1 мин перепад высот рельефа поверхности, находящийся в интервале 40-60 нм, определяется преимущественно высотой сформированных островков  $V_2O_5$  (рис. 5.2, а и 5.3,а). Оксидирование nanoостровковых структур в течение 3 – 5 минут приводит к интенсивному зарастанию поверхности между островками (рис. 5.2 в, г), и после 10 мин процесса перепад высот рельефа не превышает 10 нм (рис. 5.2, е и 5.3, б). Приведённые данные подтверждают, что растущие оксидные пленки наследуют островковую структуру исходной поверхности. Поэтому использование лазерной экспресс-эллипсометрии для расчета кинетических параметров процесса термооксидирования nanoостровковых гетероструктур целесообразно, начиная с 10 минут оксидирования, а для

меньших времен ЛЭ позволяет получить оценочные данные по кинетике оксидирования.

Данные ЛЭ, коррелируя с данными СТМ, подтверждают, что оксидирование nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  протекает в два этапа. До 10 минут процесса, то есть до момента образования на поверхности полупроводника сплошной пленки, действие наноразмерных островков  $V_2O_5$ , выступающих в роли активных центров оксидирования, приводит к значительному относительному приросту толщины пленки. На развитых этапах разница между кинетическими кривыми исследуемого процесса и собственного оксидирования  $InP$  весьма незначительна (рис. 5.4).

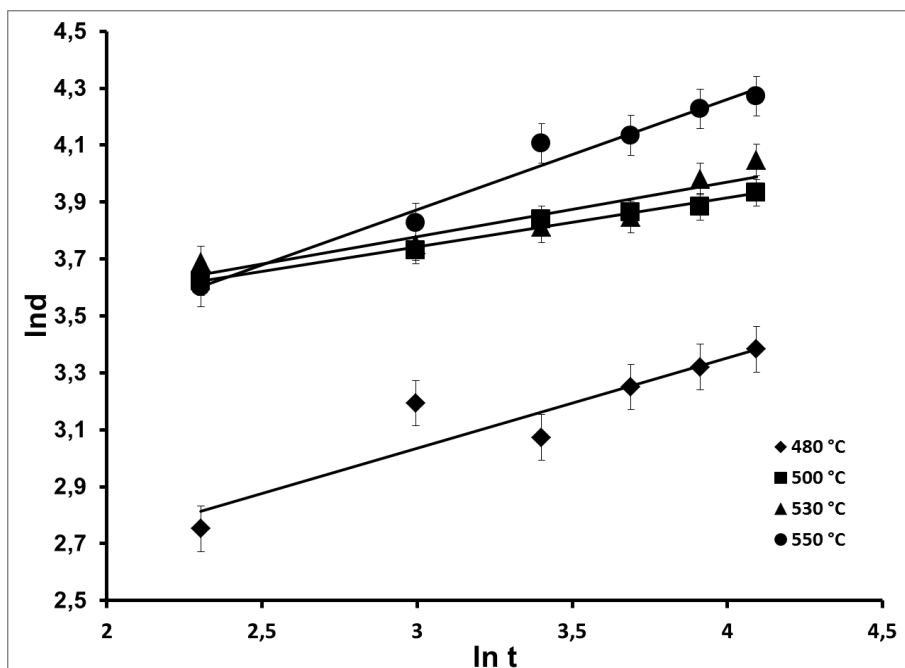


**Рис. 5.4.** Изотермы оксидирования  $InP$  (1) и nanoостровковой структуры  $V_2O_5/InP$  (2) при  $480\text{ }^{\circ}C$ .

Оценочный расчёт ЭЭА для времен оксидирования до 10 минут включительно при температурах  $480 - 540\text{ }^{\circ}C$  осуществляли по изохронам [272]. Значения ЭЭА процесса, равные 60 и 70 кДж/моль для изохронных сечений 5 и 10 минут, существенно ниже ЭЭА собственного оксидирования фосфида индия (273 кДж/моль [120]), что является аргументом в пользу реализации каталитического механизма действия [217, 218] активных центров в виде островков  $V_2O_5$  на раннем этапе (до 10 мин включительно).

Иная картина наблюдается для развитого этапа процесса. Изотермы оксидирования nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  и кинетические характеристики, соответствующие этому этапу процесса, представлены на рис. 5.5 и в табл. 5.1. Рас-

считанное по степенному уравнению (2.8) значение ЭЭА (280 кДж/моль) является практически такой же величиной, что и ЭЭА собственного оксидирования фосфида индия (273 кДж/моль). Значение  $n_{cp}$  значительно меньше 0,5 (0,23), в совокупности с большой величиной ЭЭА оксидирования nanoостровковых структур свидетельствуют о том, что на развитом этапе определяющий процесс не является каталитическим, а соответствует твердофазным взаимодействиям оксидов индия и фосфора с образованием фосфатов различного состава.



**Рис. 5.5.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  в кислороде при температурах 480, 500, 530 и 550 °C на развитом этапе процесса.

Таблица 5.1.

**Кинетические параметры оксидирования nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  на развитом этапе процесса**

$T, ^\circ C$	$n \pm \Delta n$	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$	$\ln k_{cp}$	ЭЭА, кДж/моль
480	$0,32 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,02$	10,59	280
500	$0,16 \pm 0,01$		13,89	
530	$0,17 \pm 0,02$		13,63	
550	$0,27 \pm 0,01$		15,35	

О протекании процесса термоокисидирования nanoостровковых структур в два этапа свидетельствуют и значения относительного прироста толщины пленок в сравнении с собственным окисидированием InP. При окисидировании nanoостровковых структур в режимах 480°C, 5 мин и 480°C, 10 мин относительный прирост толщины составляет 80% и 40% соответственно. Рост температуры до 530 °C приводит к некоторому снижению этих значений, и для 5 мин процесса прирост составляет 50%, для 10 мин – 30%. Если рассматривать развитый этап окисидирования структур, например, 30 мин процесса, то относительный прирост толщины изменяется от 30 % (для 480 °C) до 13 % (для 530 °C). Таким образом, наибольший относительный прирост толщины пленок для исследуемого процесса по сравнению с собственным окисидированием InP достигается на начальном временном этапе (до 10 минут) при наиболее низкой температуре 480 °C. Таким образом, при формировании на поверхности фосфида индия сплошной оксидной плёнки при временах окисидирования более 10 минут воздействие nanoостровков V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нивелируется, и исследуемый процесс сводится фактически к собственному окисидированию InP.

## **5.2. Состав и свойства пленок, сформированных окисидированием InP с наноразмерными островками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности**

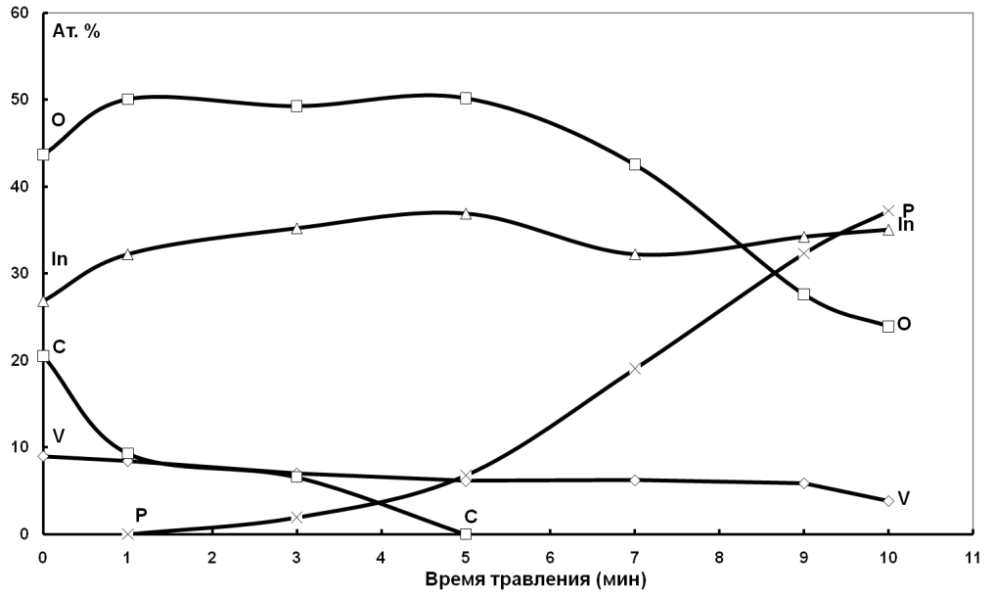
Вышеизложенные кинетические характеристики процесса окисидирования nanoостровковых структур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP подтверждаются и профилями распределения элементов в пленках (данные ОЭС). В образце, окисидированном в режиме 500 °C, 10 мин. (рис. 5.6, а), в поверхностной области пленки присутствуют индий, ванадий, и в очень незначительном количестве фосфор (порядка нескольких процентов). Большая часть пленки (до двух третей общей толщины) обогащена кислородом, содержание которого находится в интервале 45–50 %, что указывает на окисленное состояние компонентов подложки и ванадия. Эти данные подтверждают приведённые в [341] результаты РФА, показывающие наличие In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

$\text{InPO}_4$  в пленках, сформированных оксидированием островковых структур  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  при малых временах (до 10 мин).

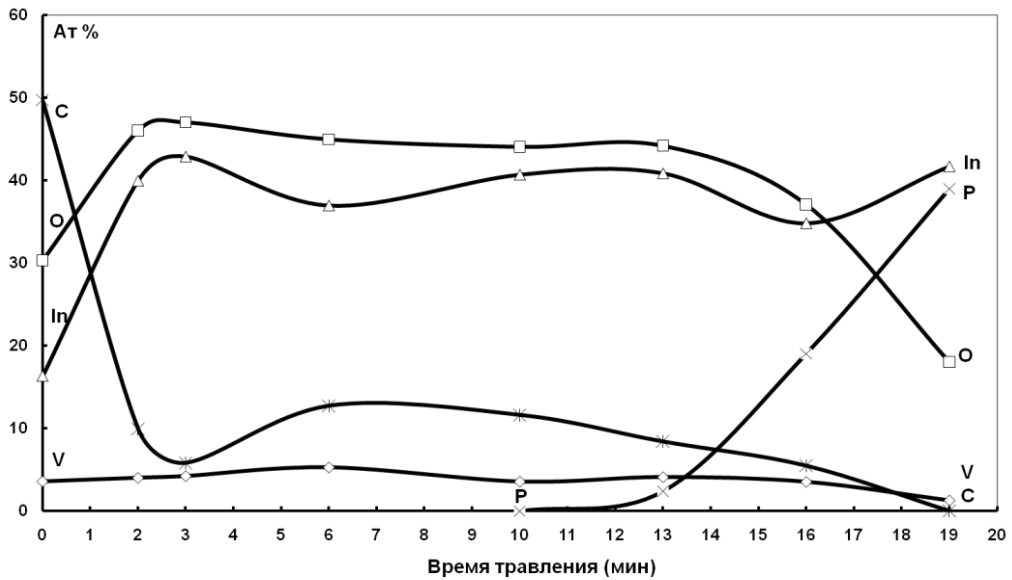
На развитом этапе процесса в гетероструктурах  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  (сплошной слой  $\text{V}_2\text{O}_5$  толщиной 25 нм) после оксидирования были обнаружены фосфаты и ванадаты  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}_x(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})_y$  (с  $n$  от 1 до 3),  $\text{InVO}_4$ ,  $\text{In}_4(\text{VO}_4)_3$  (см. главу 4). Оже-профили распределения элементов в образце, отвечающем развитому этапу (более 10 минут) оксидирования островковой  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  (рис. 5.6, б), наглядно показывают возможность образования сложных фосфатов именно во внутренней области сформированной пленки. В приповерхностном слое фосфор отсутствует вследствие испарения его оксидов при достаточно жестких условиях оксидирования (больших температурах и временах) и за счет образующихся при разложении фосфатов и полифосфатов кислородных соединений фосфора.

Симбатный ход профилей распределения индия и кислорода, характерный практически для всей глубины пленки, позволяет рассматривать оксид индия как ее основной компонент, который частично образуется и при разложении фосфатных фаз.

Содержание ванадия в оксидированных наностровковых структурах на начальном и развитом этапах процесса (рис. 5.6, а и б) практически не изменяется по всей глубине пленок. Такая аналогия профилей распределения  $V$  свидетельствует об отсутствии диффузии ванадия в элементарном состоянии в подложку и позволяет говорить о регенерации активных ванадийкислородных соединений в исследуемом процессе, что является характерной чертой каталитического механизма оксидирования. Диффузия же металла, выделившегося из оксидохемостимулятора, вглубь полупроводниковой подложки, приводящая к частичной регенерации этого оксида в активном состоянии, выступает отличительным признаком транзитного механизма хемостимулированного оксидирования (на профилях распределения активного элемента виден резкий спад концентрации с последующим монотонным убыванием) [145]. Таким образом, результаты ОЭС подтверждают каталитический механизм оксидирования фосфида индия с нанесенными nanoостровками  $\text{V}_2\text{O}_5$  на начальном этапе.



а)



б)

**Рис. 5.6.** Оже-профили распределения элементов в пленках, сформированных оксидированием островковых гетероструктур  $V_2O_5/InP$  в режимах:  $500\text{ }^\circ\text{C}$  10 мин (а), толщина пленки 28 нм;  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин (б), толщина пленки 82 нм.

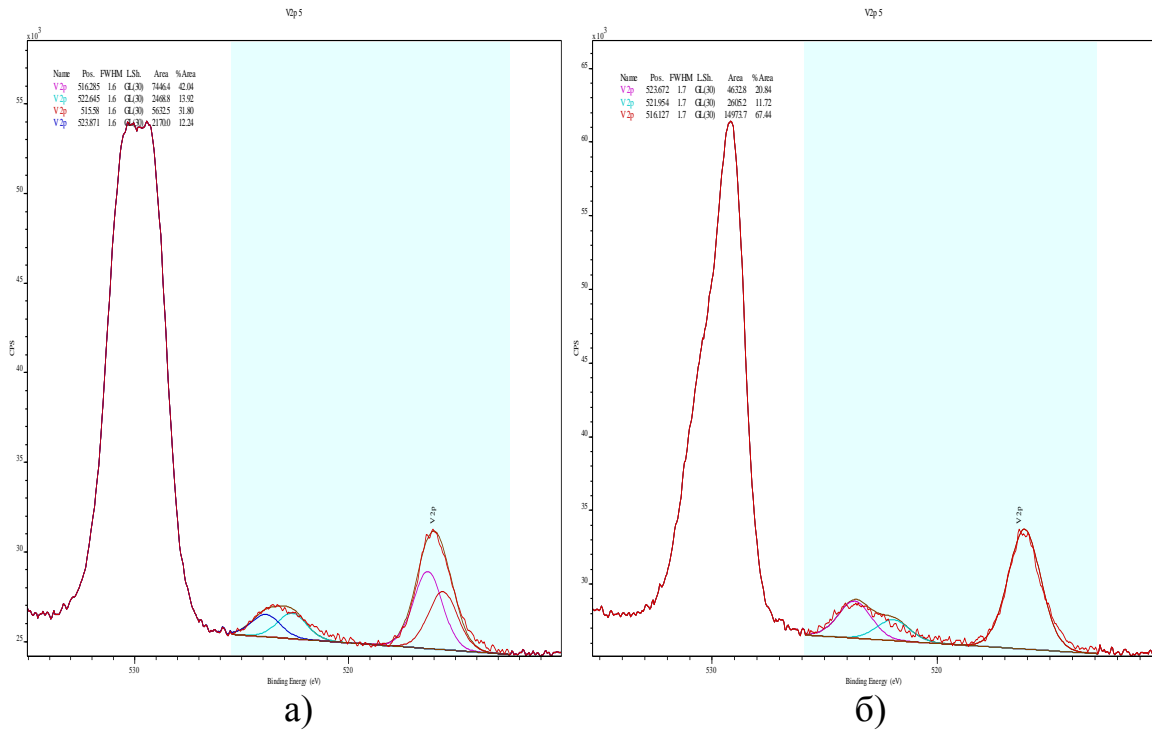
Данные РФЭС по количественному содержанию элементов на поверхности оксидированных nanoостровковых структур представлены в табл. 5.2. Результаты РФЭС по величине химического сдвига позволяют судить о химическом составе сформированных пленок, поэтому рассмотрим полученные данные с этой точки зрения.



**Количественное содержание элементов в пленках, сформированных оксидированием островковых структур  $V_2O_5/InP$  (данные РФЭС)**

№ образца	Режим оксидирования	Содержание элементов, %			
		O	P	In	V
1	InP (эталон), 530 °С, 60 мин	41.3	3.0	22.1	0.0
2	530 °С, 10 мин	39.0	1.9	17.2	2.9
3	530 °С, 60 мин	43.2	3.7	16.7	2.5
4	500 °С, 60 мин	42.5	2.7	18.1	3.8

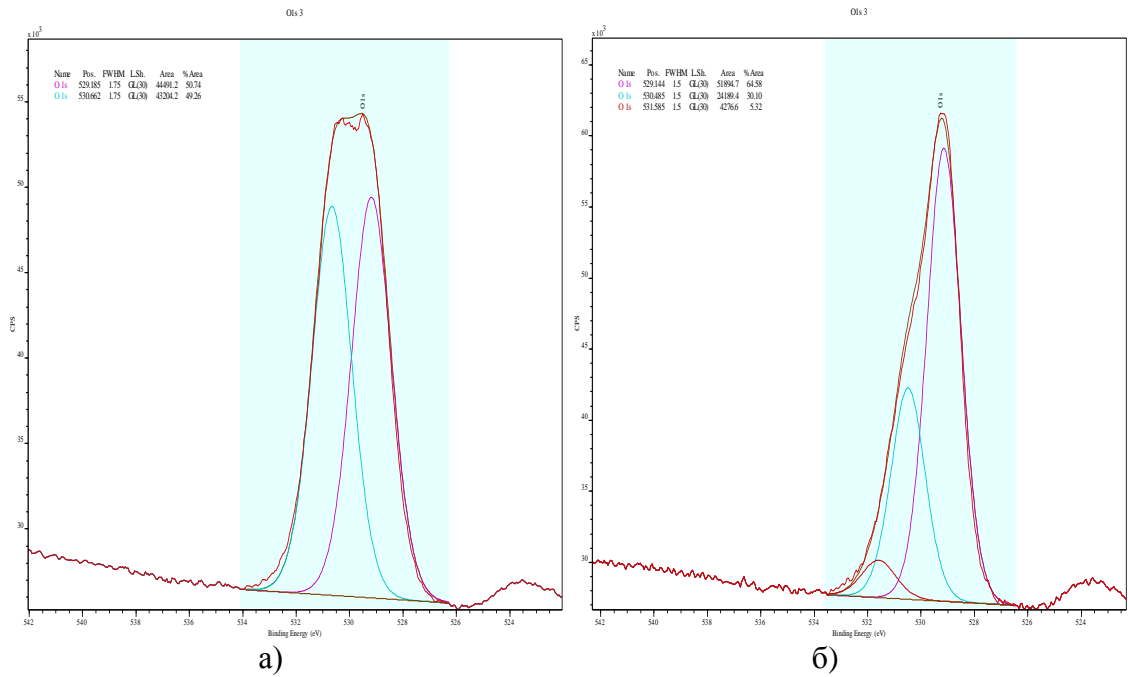
Для всех образцов энергия связи  $O1s$ -электронов в интервале 528.9 – 530.8 эВ соответствует кислороду в оксидах индия и ванадия. В образце № 3 появляется пик с более высокой энергией связи 531.6 эВ, соответствующий связи O-P в оксидах фосфора либо фосфатах. В спектрах оксидированных nanoостровковых структур (образцы №№2-4) для  $V2p$ -электронов (рис. 5.7) отмечаются дублеты  $V2p_{1/2}$  (522-523,9 эВ) и  $V2p_{3/2}$  (515,4-517,2 эВ), соответствующие связи V-O в оксидах ванадия с разной степенью окисления:  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$  [342-345]. Для  $P2p$ -электронов во всех образцах присутствует пик с энергией связи 132.7 эВ (132.6 и 132.8 эВ), соответствующий связи P-O в фосфатах  $HPO_4^{2-}$ . В оксидах фосфора связь P-O обладает более высокой энергией (135,6 эВ) и отсутствие отвечающего ей пика в спектрах образцов является результатом как вторичных взаимодействий  $P_2O_5$  с образованием фосфатов, так и его испарения в ходе термооксидирования.



**Рис. 5.7.** РФЭ спектры по региону V2p для nanoостровковых структур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP, окисленных в режимах: 530 °С, 10 мин (а) 530 °С, 60 мин (б)

В спектрах по In3d-региону присутствуют как дублетные пики, характерные для неокисленного индия (443,5 и 451,1 эВ), так и пики его соединения с кислородом In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (444,2 и 452,1 эВ). Это коррелирует с данными СЭ о поглощении в исследуемых образцах вблизи 500 нм, вызываемом присутствием неокисленного индия (см. ниже). Для окисленных образцов, отвечающих начальному и развитому этапам процесса (№№ 2 и 3), пики связей кислород – элемент в оксидах, несколько отличаются по форме (рис. 5.8, а и б); с увеличением времени термоокислирования (образец № 3) пик становится асимметричным. Это можно связать с повышением содержания оксида индия в плёнках как одного из основных продуктов реакции, преобладающего, наряду с фосфатными фазами, на завершающих этапах процесса. Пики, отвечающие фосфору, в двух сравниваемых образцах соответствуют связям P–O в фосфатах (группа HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Ванадий в сравниваемых образцах присутствует в виде оксидов, при этом для образца № 2 (10 мин окислирования) они представлены VO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а через 60 мин. окислирования (образец №3) отмечаются пики, соответствующие в основном оксиду ванадия VO<sub>2</sub> (рис. 5.7).

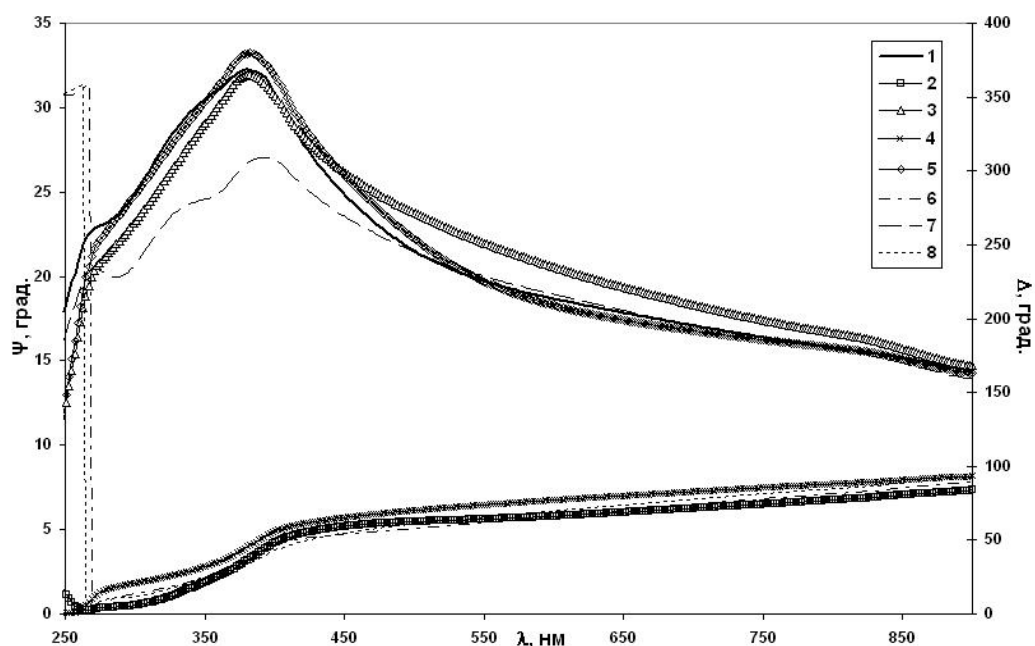


**Рис. 5.8.** РФЭ спектры по региону O1s для nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$ , оксидированных в режимах: 530 °C, 10 мин (а) и 530 °C, 60 мин (б).

Наличие на начальном этапе оксидирования (первые 10 минут) соединений ванадия в степенях окисления +4 и +5 подтверждает протекание процесса по каталитическому механизму за счет легкости перехода  $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ . На развитом же этапе оксидирования влияние островков  $V_2O_5$  практически отсутствует, процесс представляет собой фактически собственное оксидирование фосфида индия, что связано с особенностями присутствия  $V_2O_5$  на поверхности в виде островков. Отличием образца № 4, оксидированного при более низкой температуре, является наличие в пленках оксида ванадия (III).

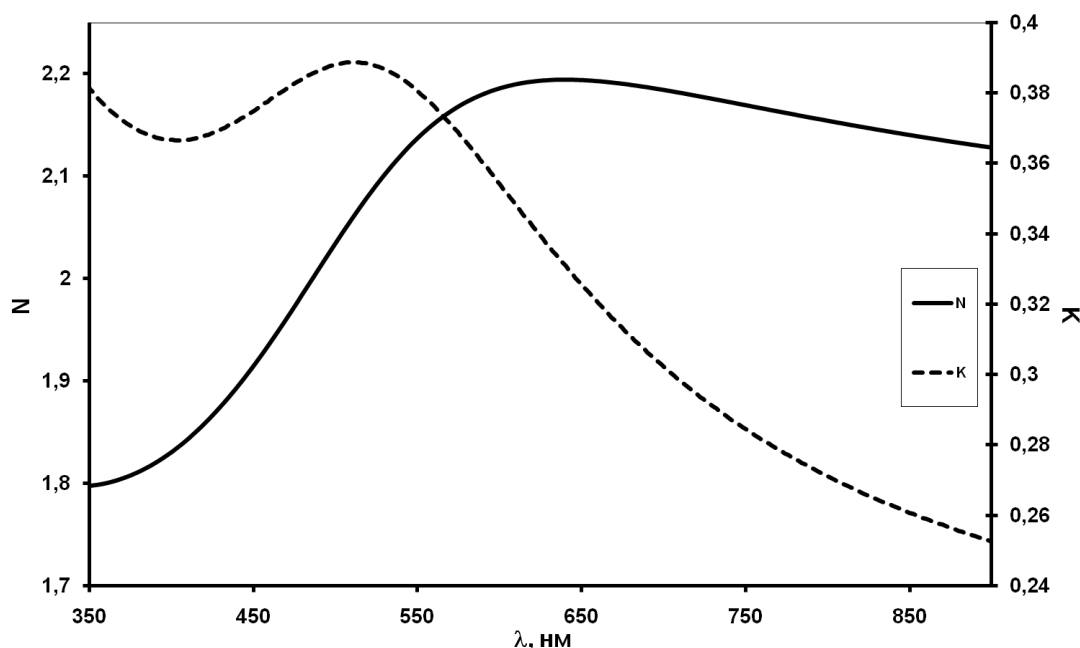
При спектрально-эллипсометрических исследованиях пленок объективным критерием, позволяющим установить соответствие между исследуемой и модельной гетероструктурами, является степень совпадения экспериментальных спектров эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  с рассчитанными для данной модели.

Для пленок, сформированных оксидированием островковых структур  $V_2O_5/InP$ , хорошего совпадения экспериментальных спектров с рассчитанными удается добиться в рамках модели Коши с введением пика Лоренца (рис. 5.9).



**Рис. 5.9.** Спектры эллипсометрических параметров  $\Psi$  (кривые 1, 3, 5, 7) и  $\Delta$  (кривые 2, 4, 6, 8) для пленки, сформированной оксидированием nanoостровковой структуры  $V_2O_5/InP$  в режиме  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин: 1 и 2 – измеренные; 3 и 4 – расчёт по модели Коши; 5 и 6 – расчёт по модели Коши с учётом пика поглощения; 7 и 8 – расчёт по модели Бругемана.

Наблюдаемое поглощение вблизи 500 нм (рис. 5.10) можно интерпретировать в рамках модели Бругемана достаточно большим содержанием неокисленного индия в пленках (порядка 17%), что связано с небольшим количеством хемостимулятора в виде островков, а также возможным испарением фосфора в процессе электровзрыва. Присутствие несвязанного индия подтверждается и данными ОЭС и РФЭС. С ростом температуры оксидирования от  $500\text{ }^\circ\text{C}$  до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  происходит уширение пика поглощения и смещение его в длинноволновую область, при уменьшении величины пика в максимуме, что связано с усилением влияния хемостимулятора с ростом температуры.



**Рис. 5.10.** Спектральные зависимости показателя преломления  $n$  и показателя поглощения  $k$  плёнки, сформированной оксидированием nanoостровковой структуры  $V_2O_5/InP$  в режиме  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин, полученные оптимизацией параметров модели Коши с добавлением пика поглощения.

Таким образом, хотя модифицирование поверхности  $InP$  nanoостровками  $V_2O_5$  приводит к реализации каталитического механизма оксидирования на начальном этапе процесса ( $\Delta E_A = 60\text{--}70$  кДж/моль, осцилляция степеней окисления  $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ , данные РФЭС, РФА), добиться эффективного блокирования диффузии индия в оксидную пленку не удается. В связи с этим диэлектрические характеристики пленок, сформированных оксидированием nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$ , сопоставимы с характеристиками собственного оксида на фосфиде индия (удельное сопротивление ниже  $10^6$  Ом·см).

### 5.3. Выводы к главе 5

1. Термическое оксидирование фосфида индия с наноразмерными островками  $V_2O_5$  на поверхности осуществляется в два этапа (данные ЛЭ, СЭ, СТМ). На начальном этапе (до 10 минут процесса) нанесенные островки выполняют функцию активных центров, на которых в результате окислительно-

восстановительных взаимодействий начинается интенсивный рост оксидной-фосфатной пленки. На развитом этапе оксидирования хемостимулирующее действие наноразмерных островков нивелируется, и процесс фактически сводится к собственному оксидированию InP. Это подтверждается и значениями относительного прироста толщины пленок, которые на первом этапе в 2 – 2,5 раза больше по сравнению со вторым.

2. Воздействие наноразмерных островков пентаоксида ванадия на процесс термооксидирования фосфида индия на начальном этапе осуществляется по синхронному каталитическому механизму, реализующемуся за счет циклической регенерации ванадия  $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ , подтвержденной данными РФЭС, РФА, ЭОС.

3. Активное действие nanoостровков на начальном этапе приводит к значительному увеличению степени окисленности полупроводниковой подложки, что выражается присутствием фосфатов (РФА, РФЭС) при временах оксидирования до 10 минут, когда сплошность пленки еще не достигнута. При собственном термооксидировании InP фосфаты являются результатом вторичных взаимодействий первоначальных продуктов оксидирования (оксидов индия и фосфора), что происходит при значительном развитии процесса во времени. На начальном этапе имеют место и значительные морфологические изменения поверхности оксидированных образцов, когда растущие оксидные пленки первоначально наследуют островковую структуру исходной поверхности с перепадом высоты рельефа поверхности до 60 нм, а при увеличении времени оксидирования происходит сглаживание поверхности.

4. Несмотря на реализацию каталитического механизма оксидирования nanoостровковых структур  $V_2O_5/InP$  на начальном этапе процесса, согласно данным СЭ, РФЭС не удается добиться эффективного блокирования диффузии неокисленного индия в формирующуюся оксидную пленку, что связано с островковой формой нанесения хемостимулятора в малом количестве жестким методом электровзрыва.

## ГЛАВА 6. ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИЙ ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ $V_2O_5+PbO$ И $NiO+PbO$ НА ПОВЕРХНОСТИ $InP$ НА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА

Условиями для возникновения синергизма совместного действия хемотимуляторов, заключающегося в нелинейном увеличении скорости формирования пленок и улучшении их характеристик, являются различные механизмы воздействия индивидуальных хемотимуляторов в композиции (например, катализатор + транзитор) при разнонаправленном модифицировании свойств формируемых пленок либо одинаковые механизмы воздействия при однонаправленном модифицировании свойств (транзитор1 + транзитор2), а также взаимодействие хемотимуляторов между собой с образованием либо на подложке до оксидирования, либо в процессе оксидирования новых продуктов. Использование композиции оксидов катализатор + транзитор позволит выявить вклад каталитической составляющей в механизм оксидирования полупроводника в зависимости от содержания катализатора в композиции хемотимуляторов. В качестве композиции катализатор+транзитор, обеспечивающей положительное синергетическое воздействие на процесс термооксидирования  $InP$  и свойства пленок, была выбрана композиция  $V_2O_5+ PbO$ , содержащая оксид d-металла с несколькими устойчивыми степенями окисления. Композиция  $NiO+PbO$ , включающая оксид d-металла, обладающего одной устойчивой степенью окисления, будет использована как композиция хемотимуляторов транзитор1 + транзитор2.

Оксид р-элемента  $PbO$  является эффективным хемотимулятором оксидирования полупроводников  $A^{III}B^V$ , действующим по транзитному механизму [146, 147]. В условиях эксперимента оксид р-элемента способен образовывать новые промежуточные фазы с оксидами переходных металлов, что «разветвляет» хемотимулирующее и модифицирующее действие композиций.

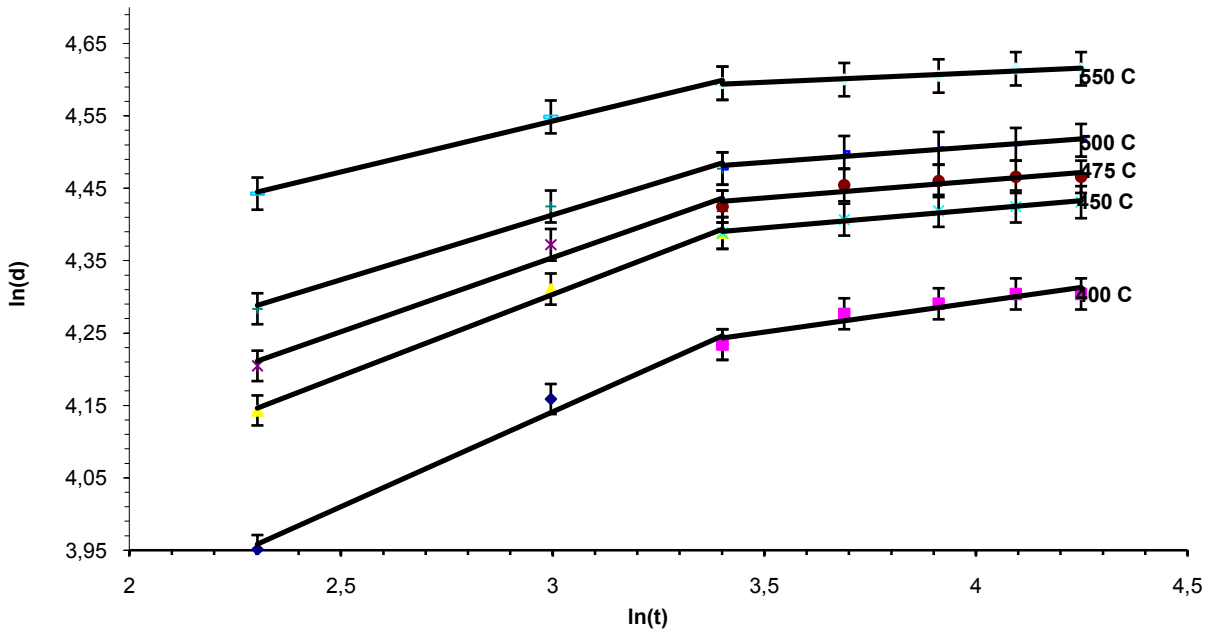
Влияние нанесенного слоя  $PbO$  на термооксидирование  $InP$  приводит к снижению ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием полупроводника (от 273 кДж/моль при собственном оксидировании  $InP$  до 175 кДж/моль при ок-

сидировании гетероструктуры PbO/InP [145]), при этом реализуется транзитный механизм процесса.

### **6.1. Кинетические закономерности процессов оксидирования гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP и (NiO+PbO)/InP**

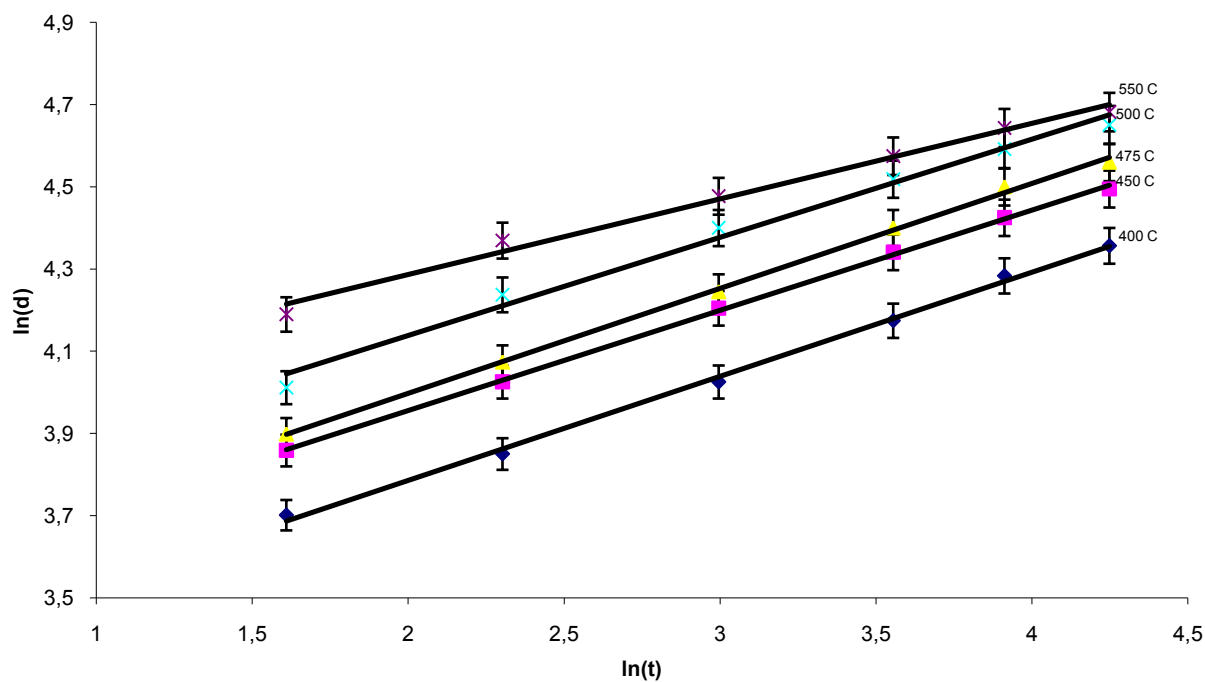
При оксидировании гетероструктуры (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP (10 мол. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) происходит изменение механизма процесса во времени, что проявляется на кинетических кривых наличием двух участков (см. рис. 6.1). Для первого участка  $n_{cp}$  составляет 0,16 (до 20 мин процесса), для второго – 0,05 (от 20 до 70 мин.). Выявлено существенное различие значений ЭЭА процесса для этих этапов: 115 кДж/моль на первом этапе и 320 кДж/моль на втором (см. табл. 6.1). При сравнении с ЭЭА термооксидирования гетероструктур PbO/InP (175 кДж/моль) можно констатировать, что добавление всего 10 мол. % хеомстимулятора-катализатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> к хеомстимулятору-транзитору PbO приводит к заметному снижению ЭЭА на первом этапе процесса. Это может быть следствием появления каталитической составляющей в хеомстимулирующем действии композиции оксидов за счет V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, выступающего в качестве катализатора в процессах хеомстимулированного оксидирования A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. Однако с развитием процесса во времени влияние каталитического вклада нивелируется и механизм становится полностью транзитным, что подтверждается ходом кинетических кривых и значениями ЭЭА, типичными для транзитных механизмов хеомстимулированного оксидирования A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [150].



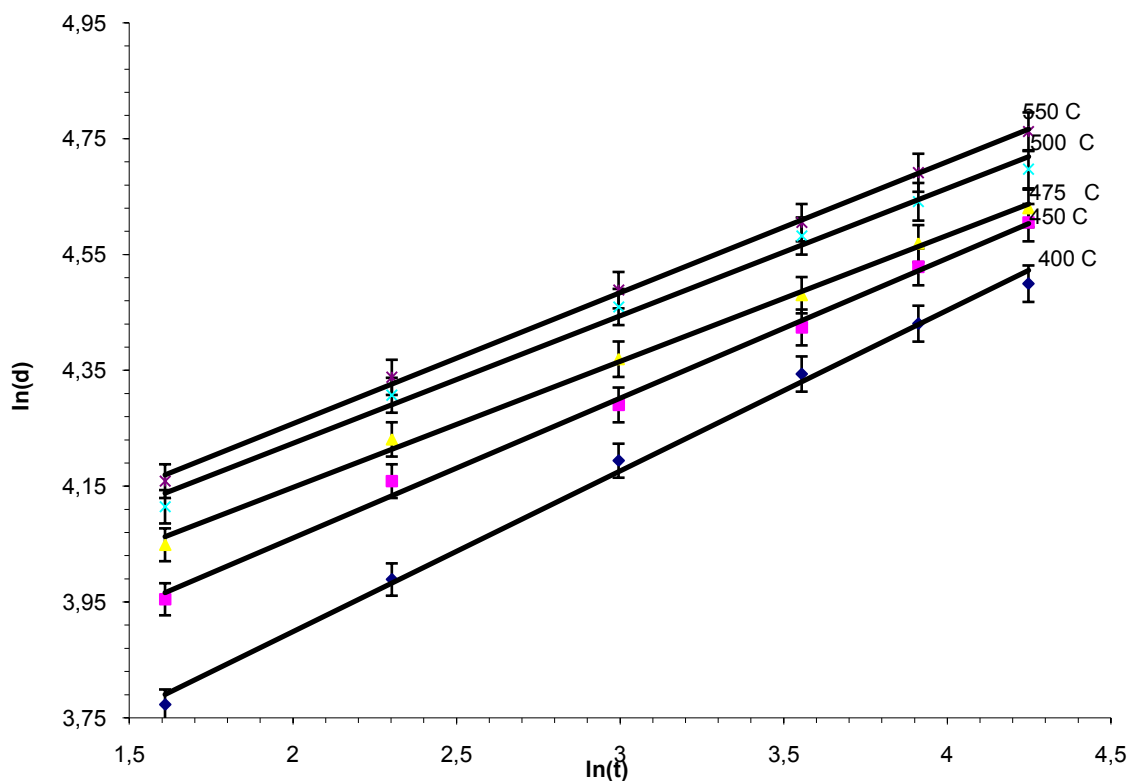


**Рис. 6.1.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (10 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °С.

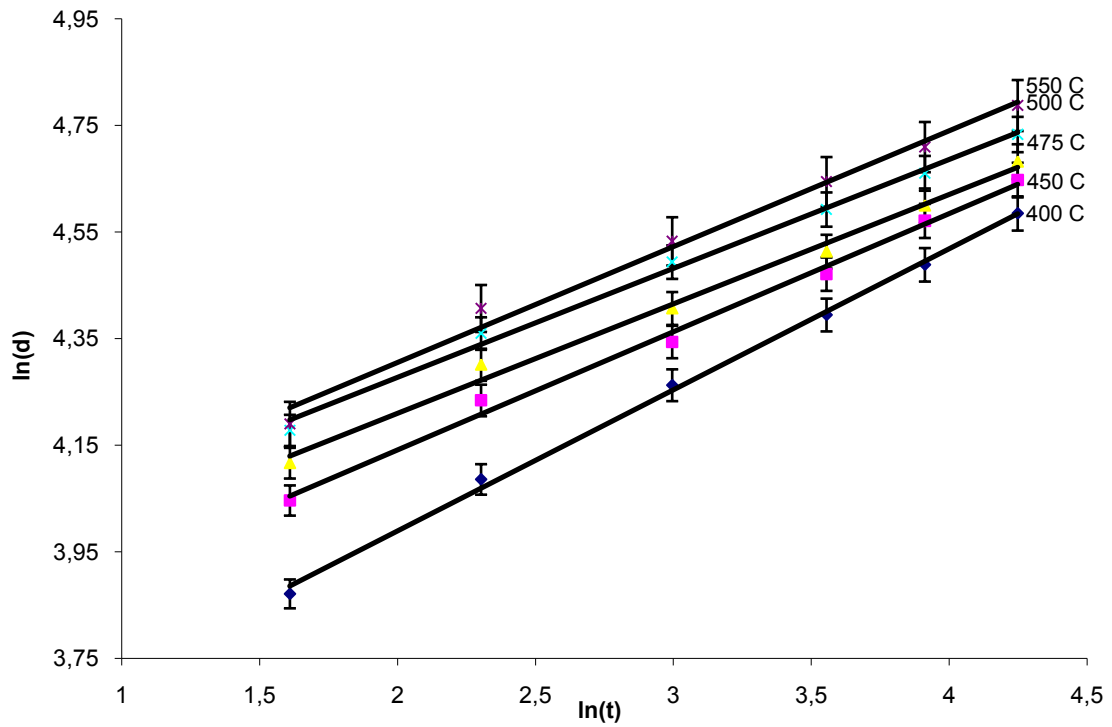
Для остальных составов композиции хемостимуляторов на кинетических кривых оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  отсутствуют изломы, что является подтверждением неизменности механизма процесса с течением времени (см. рис. 6.2 – 6.7). Значения  $n_{ср} < 0,5$  (см. табл. 6.1.) свидетельствуют о том, что в интервале исследованных температур определяющим процессом являются твердофазные взаимодействия, лимитируемые диффузией в твердой фазе. С ростом содержания  $V_2O_5$  в композиции оксидов, наносимой на поверхность  $InP$ , значения ЭЭА процессов оксидирования закономерно уменьшаются (см. таб. 6.1 и рис. 6.8.): от 115 кДж/моль для  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с 10 мол. %  $V_2O_5$  до 32 кДж/моль для гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с 75 мол. %  $V_2O_5$  (для «эталонной» гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  ЭЭА равно 30 кДж/моль, что практически совпадает со значением ЭЭА оксидирования  $V_2O_5/InP$ , установленному в главе 4).



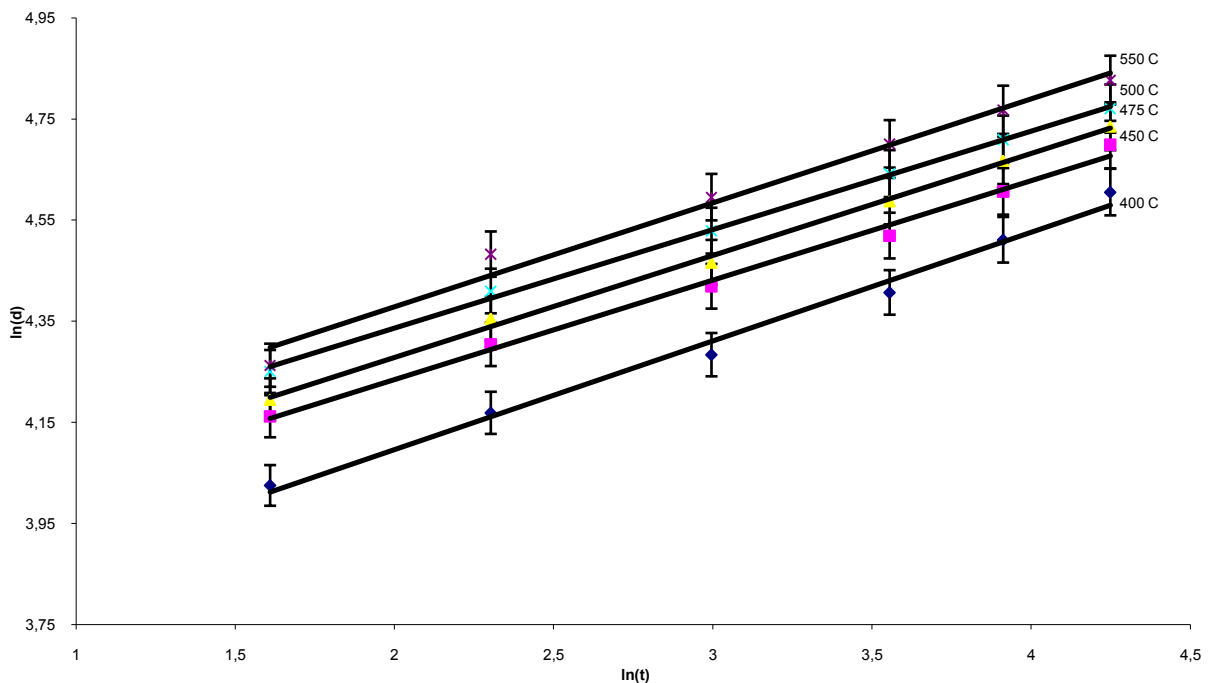
**Рис. 6.2.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (30 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °C.



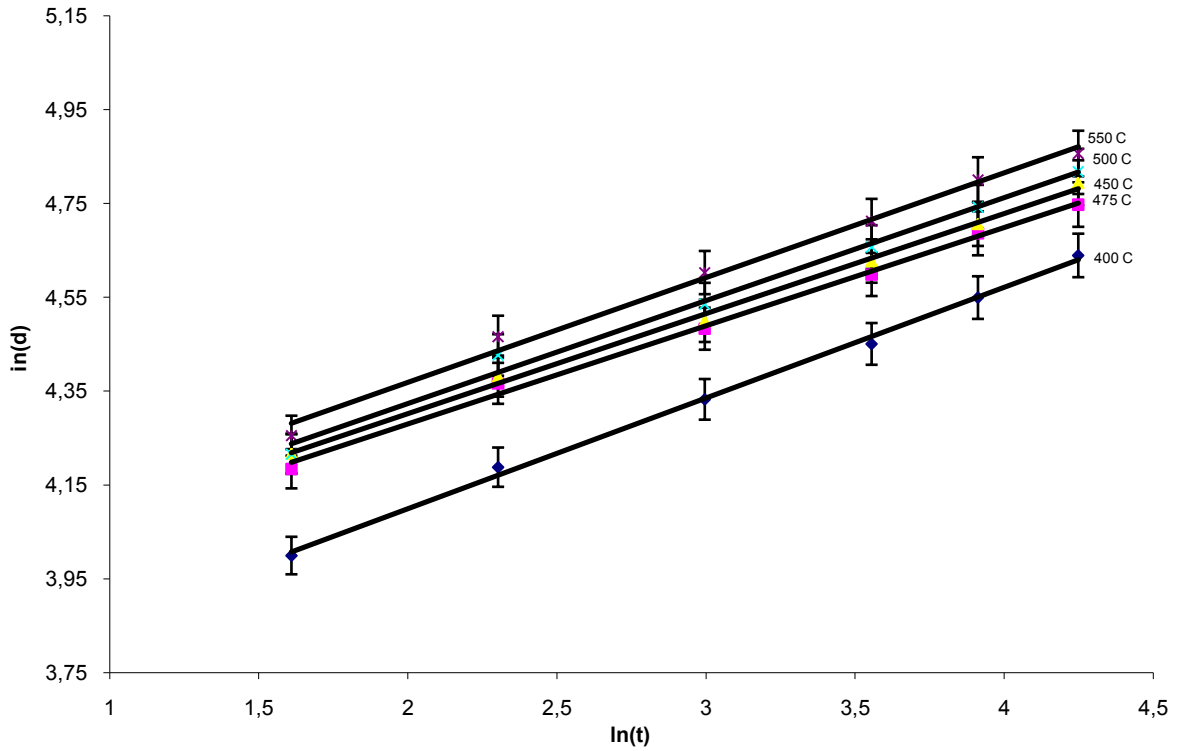
**Рис. 6.3.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (40 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °C.



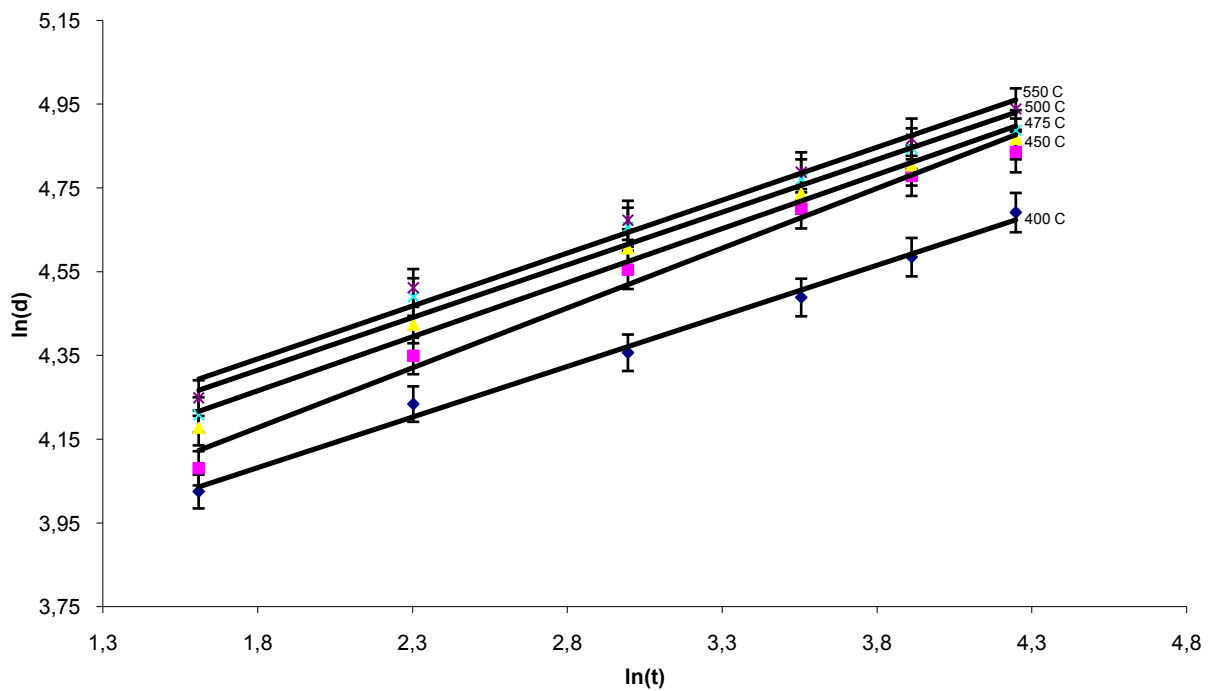
**Рис. 6.4.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (45 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °С.



**Рис. 6.5.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (60 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °С.



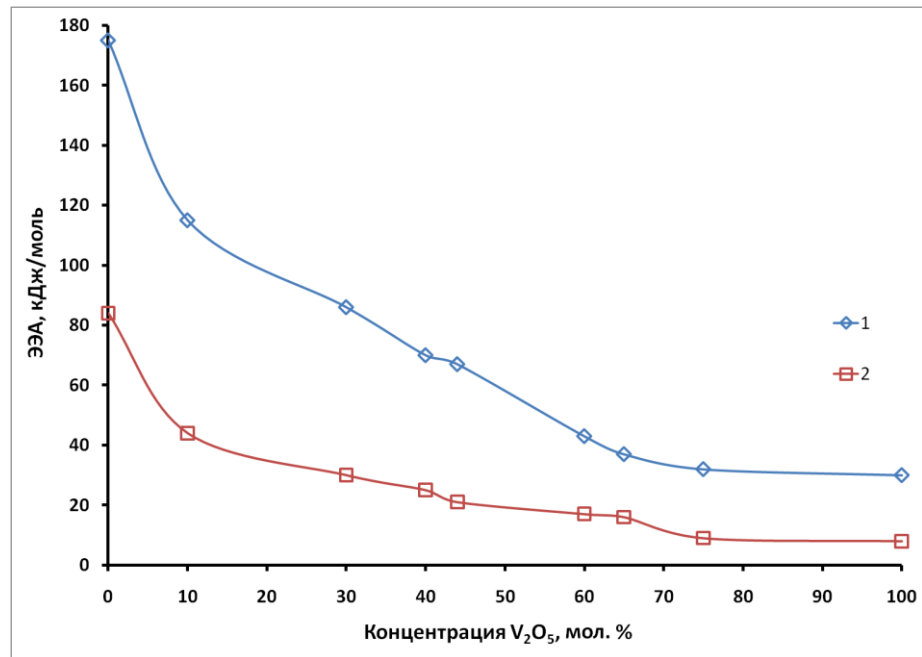
**Рис. 6.6.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (65 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °С.



**Рис. 6.7.** Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (75 мол. %  $V_2O_5$ ) в интервале температур 400-550 °С.

**Кинетические параметры процесса термоокислоразложения гетероструктур  
(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP (в скобках значение ЭЭА, рассчитанные с использованием  
уравнения Крегера – Циглера)**

Гетероструктура	Т, °С	n ± Δn		ЭЭА, кДж/моль	
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 10 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,19±0,05	0,07±0,001	115 (44)	320
	450	0,15±0,04	0,04±0,003		
	475	0,16±0,06	0,06±0,002		
	500	0,18±0,07	0,04±0,001		
	550	0,11±0,03	0,04±0,002		
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,16±0,05</b>	<b>0,05±0,003</b>		
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 30 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,24±0,07		86 (30)	
	450	0,24±0,05			
	475	0,25±0,06			
	500	0,23±0,08			
	550	0,22±0,04			
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,23±0,06</b>			
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 40 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,25±0,07		70 (25)	
	450	0,24±0,06			
	475	0,22±0,08			
	500	0,23±0,05			
	550	0,22±0,09			
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,23±0,07</b>			
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 44 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,24±0,05		67 (21)	
	450	0,22±0,04			
	475	0,21±0,06			
	500	0,20±0,07			
	550	0,21±0,03			
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,23±0,05</b>			
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 60 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,23±0,06		43 (17)	
	450	0,19±0,05			
	475	0,20±0,07			
	500	0,19±0,04			
	550	0,20±0,08			
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,20±0,06</b>			
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 65 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,23±0,09		37 (16)	
	450	0,21±0,08			
	475	0,21±0,07			
	500	0,22±0,09			
	550	0,22±0,07			
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,21±0,08</b>			
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ PbO)/InP, 75 мол % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	400	0,24±0,06		32 (9)	
	450	0,28±0,02			
	475	0,26±0,04			
	500	0,25±0,03			
	550	0,25±0,05			
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	<b>0,26±0,04</b>			



**Рис. 6.8.** Зависимость ЭЭА процесса термоокислорования гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP от содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в композиции хемостимуляторов с использованием для расчета степенного кинетического уравнения  $d = (k \cdot \tau)^n$  (а), уравнения Крегера-Циглера  $\partial x / \partial \tau = k/x \cdot \tau$  (б).

Значения ЭЭА, для расчета которых использовалось уравнение Крегера-Циглера [271, 346], как и следовало ожидать, отличаются от таковых, рассчитанных с использованием степенного кинетического уравнения 2.9. Однако симбатный характер зависимостей ЭЭА от состава нанесенной композиции хемостимуляторов в обоих случаях (см. рис. 6.8) подтверждает достоверность установленной тенденции снижения ЭЭА с возрастанием содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в композиции.

Для процесса термоокислорования гетероструктур (NiO+PbO)/InP, где оба оксида в композиции выступают транзиторами кислорода, как и ожидалось, не было выявлено каких-либо закономерностей изменения ЭЭА от состава нанесенной композиции (табл. 6.2). Значения ЭЭА в случае гетероструктур (NiO+PbO)/InP немонотонно изменялись в диапазоне 170 – 220 кДж/моль, то есть существенно не различались, принимая во внимание погрешность расчета этой величины.

**Кинетические параметры процесса термоокислоразложения гетероструктур  
(NiO + PbO)/InP (в скобках значения ЭЭА, рассчитанные с использованием  
уравнения Крегера – Циглера)**

Гетероструктура	T, °C	n ± Δn		ЭЭА, кДж/моль
<b>(NiO + PbO)/InP, 14 мол % NiO</b>	400	0,15±0,008	0,02±0,001	175 (84)
	425	0,12±0,006	0,03±0,002	
	450	0,14±0,007		
	475	0,14±0,007		
	500	0,16±0,009		
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	0,14±0,007	0,03±0,002	
<b>(NiO + PbO)/InP, 32 мол % NiO</b>	400	0,16±0,04		221 (142)
	425	0,15±0,04		
	450	0,16±0,06		
	475	0,27±0,01		
	500	0,07±0,05		
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	0,19±0,04		
<b>(NiO + PbO)/InP, 48 мол % NiO</b>	400	0,17±0,01		205 (115)
	425	0,23±0,01		
	450	0,35±0,02		
	475	0,64±0,03		
	500	0,78±0,04	0,16±0,01	
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	0,25±0,010	—	
<b>(NiO + PbO)/InP, 68 мол % NiO</b>	400	0,02±0,006		219 (137)
	425	0,03±0,007		
	450	0,03±0,008		
	475	0,08±0,009		
	500	0,17±0,009		
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	0,07±0,008		
<b>(NiO + PbO)/InP, 88 мол % NiO</b>	400	0,05±0,01		163 (71)
	425	0,06±0,01		
	450	0,07±0,01		
	475	0,15±0,01		
	500	0,20±0,01		
	<b>n<sub>ср</sub> ± Δn</b>	0,10±0,01		

Никель обладает одной устойчивой степенью окисления +2, и его оксид реализует хемостимулирующее воздействие в процессах окислоразложения  $A^{III}B^V$  по транзитному механизму, аналогично оксидам р-элементов. Поэтому при увеличении содержания NiO в композиции не происходит снижения ЭЭА.

Таким образом, установленное закономерное уменьшение ЭЭА при окислоразложении гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с ростом содержания  $V_2O_5$  в нанесен-

ной композиции хемостимуляторов свидетельствует об увеличении каталитического вклада в механизм термоокисидирования полупроводника с обогащением композита пентаоксидом ванадия.

Усиление хемостимулирующего действия композиции на процесс окисидирования InP с ростом содержания  $V_2O_5$  за счет повышения вклада каталитической составляющей обеспечивает симбатное увеличение относительного прироста толщины оксидных пленок на InP по сравнению с собственным окисидированием (см. табл. 6.3): от 40% для  $(PbO+V_2O_5)/InP$  (10 мол. %  $V_2O_5$ ) и до 150 – 170% для гетероструктуры  $(PbO+V_2O_5)/InP$  (75 мол. %  $V_2O_5$ ).

Таблица 6.3.

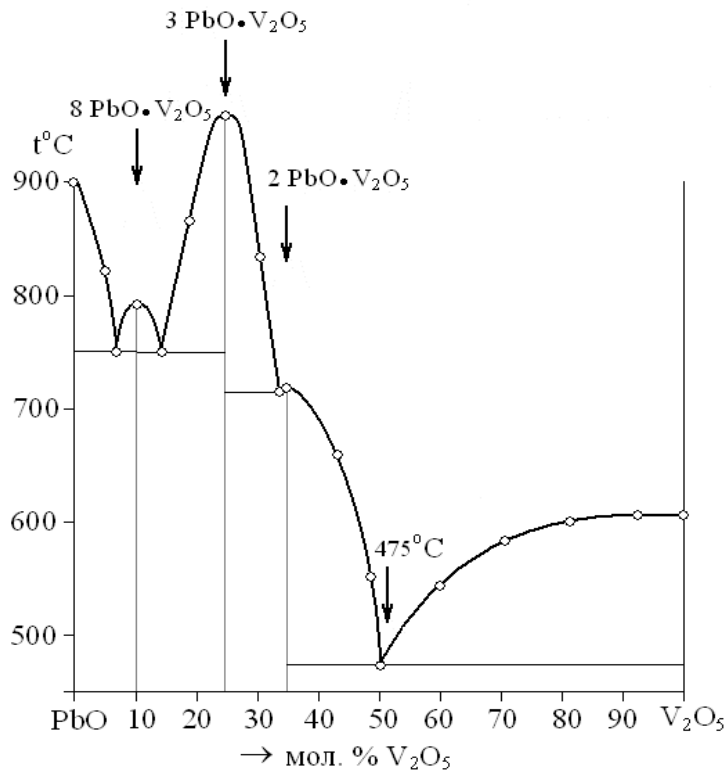
**Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термоокисидировании гетероструктур  $(V_2O_5+ PbO)/InP$  по сравнению с окисидированием немодифицированного InP**

Гетероструктура	Т, С°	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени окисидирования, %					
		10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	60 мин	70 мин
$(V_2O_5+ PbO)/InP$ , 10 мол % $V_2O_5$	400	14	37	53	58	64	64
	450	30	53	54	56	54	54
	475	41	80	79	77	70	69
	500	30	56	53	52	50	49
	550	39	46	44	40	30	28
$(V_2O_5+ PbO)/InP$ , 30 мол % $V_2O_5$	400	15	41	64	73	87	100
	450	14	40	71	85	93	104
	475	16	43	76	96	103	113
	500	13	40	72	91	99	107
	550	12	33	40	48	59	64
$(V_2O_5+ PbO)/InP$ , 60 мол % $V_2O_5$	400	30	53	81	115	137	167
	450	20	55	94	123	140	156
	475	17	77	128	174	174	185
	500	14	59	95	122	134	142
	550	8	38	54	84	98	103
$(V_2O_5+ PbO)/InP$ , 75 мол % $V_2O_5$	400	34	63	90	125	159	195
	450	23	65	104	138	160	176
	475	24	87	139	174	194	205
	500	16	69	105	127	144	158
	550	2	40	66	84	98	103

Максимальный относительный прирост толщины пленок в ходе окисидирования для всех исследованных гетероструктур характерен для температуры 475 °С, при которой на диаграмме состояния оксидной системы  $V_2O_5 - PbO$  существу-



ет эвтектика (рис. 6.9). Возможно, что при этой температуре облегчается взаимная диффузия компонентов хемостимуляторов за счет образования квазижидкого слоя, тогда как при более низких температурах химические взаимодействия менее выражены, а при более высоких уже начинается заметное испарение летучего компонента полупроводника в виде оксида. Для эталонной гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  (100 мол. %  $V_2O_5$ ) значения относительного прироста толщины пленок при одних и тех же условиях синтеза практически идентичны таковым для оксидирования  $V_2O_5/InP$ , рассмотренного в главе 4. Максимальная разница составляет 2%, что для изменения толщины  $\Delta d$  в 100 нм равно всего 2 нм, то есть находится в пределах погрешности эллипсометрических измерений.



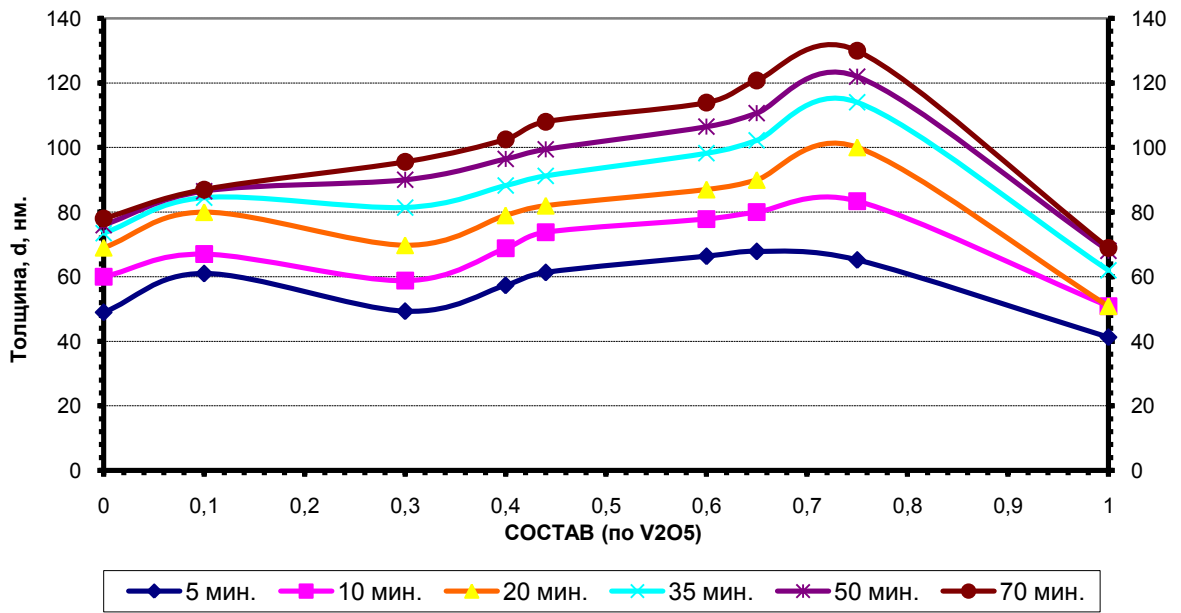
**Рис. 6.9.** Диаграмма состояния системы  $PbO-V_2O_5$  [347, 348].

Для гетероструктуры  $(NiO+PbO)/InP$  значения относительного прироста толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием полупроводника изменяются от 30-40% на начальных этапах процесса (до 30 минут) и до 15-20% на развитом этапе процесса (30 – 70 минут). Необходимо подчеркнуть, что именно при транзитном механизме хемостимулированного оксидирования  $A^{III}B^V$  зна-

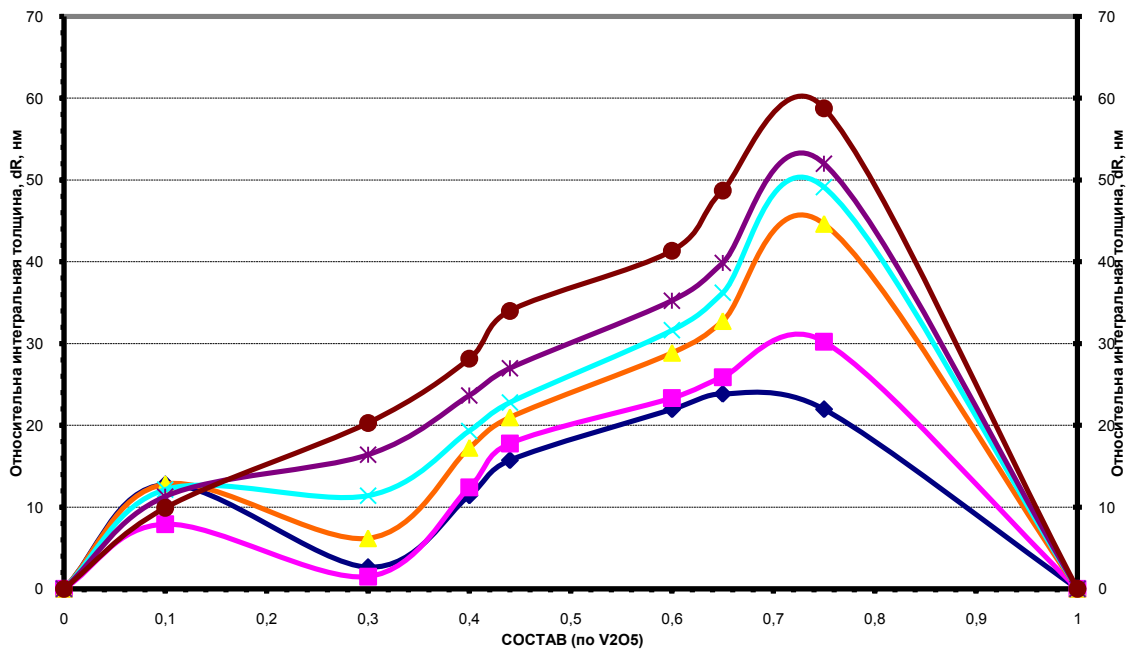
чения относительного прироста толщины пленок, проходя через максимум, снижаются развитием этапе процесса [56].

Анализ зависимостей толщины ( $d$ ) и относительной интегральной толщины ( $d^R$ ) пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , от состава нанесенной композиции оксидов (рис. 6.10 – 6.12) выявляет положительный синергетический эффект совместного влияния хемостимуляторов: взаимное усиление воздействия как катализатора, так и транзистора на термоокисидирование полупроводника по сравнению с индивидуальным действием. Совместное хемостимулирующее действие  $V_2O_5$  и  $PbO$  не подчиняется правилу аддитивности, обнаруживается значительное положительное отклонение от аддитивной прямой для всех исследуемых составов композиции и температур процесса. Толщины формирующихся оксидных пленок оказываются значительно больше ожидаемых в предположении независимого параллельного воздействия  $PbO$  и  $V_2O_5$  на термическое оксидирование  $InP$ .

При всех исследованных температурах максимальный эффект взаимного влияния оксидов имеет место при содержании  $V_2O_5$  75 мол %. С увеличением времени процесса происходит усиление положительного отклонения по абсолютной величине. Неаддитивность совместного действия хемостимуляторов в процессе оксидирования  $(V_2O_5+PbO)/InP$  можно было бы объяснить кислотно-основными взаимодействиями между оксидами в композиции, но согласно равновесной диаграмме состояния системы  $PbO-V_2O_5$  [347, 348] в температурном интервале оксидирования гетероструктур образования соединений в композиции оксидов не происходит (рис. 6.9).

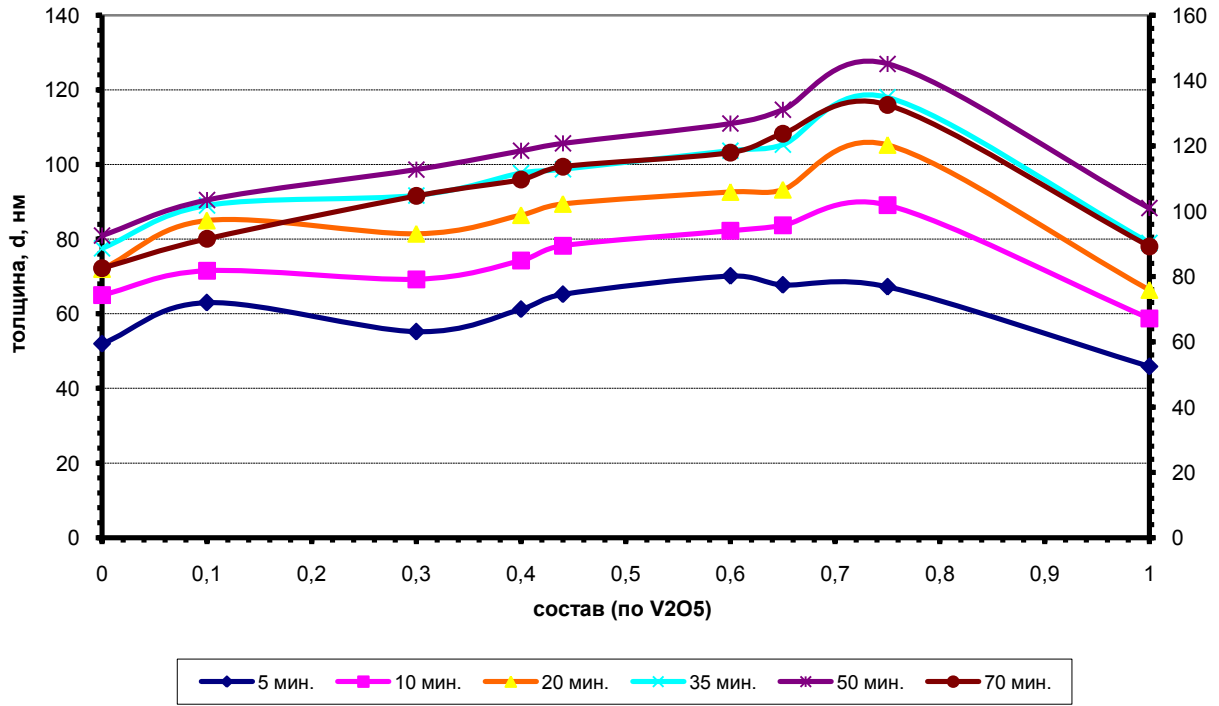


а)

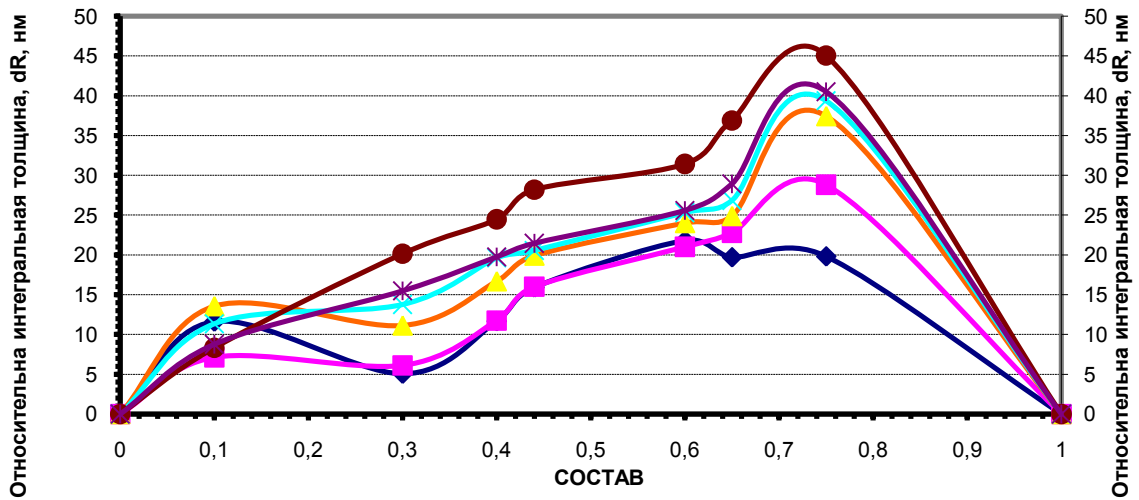


б)

**Рис. 6.10.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидных пленок, сформированных оксидированием гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP при температуре 475 °С, от состава композиции хемостимуляторов.

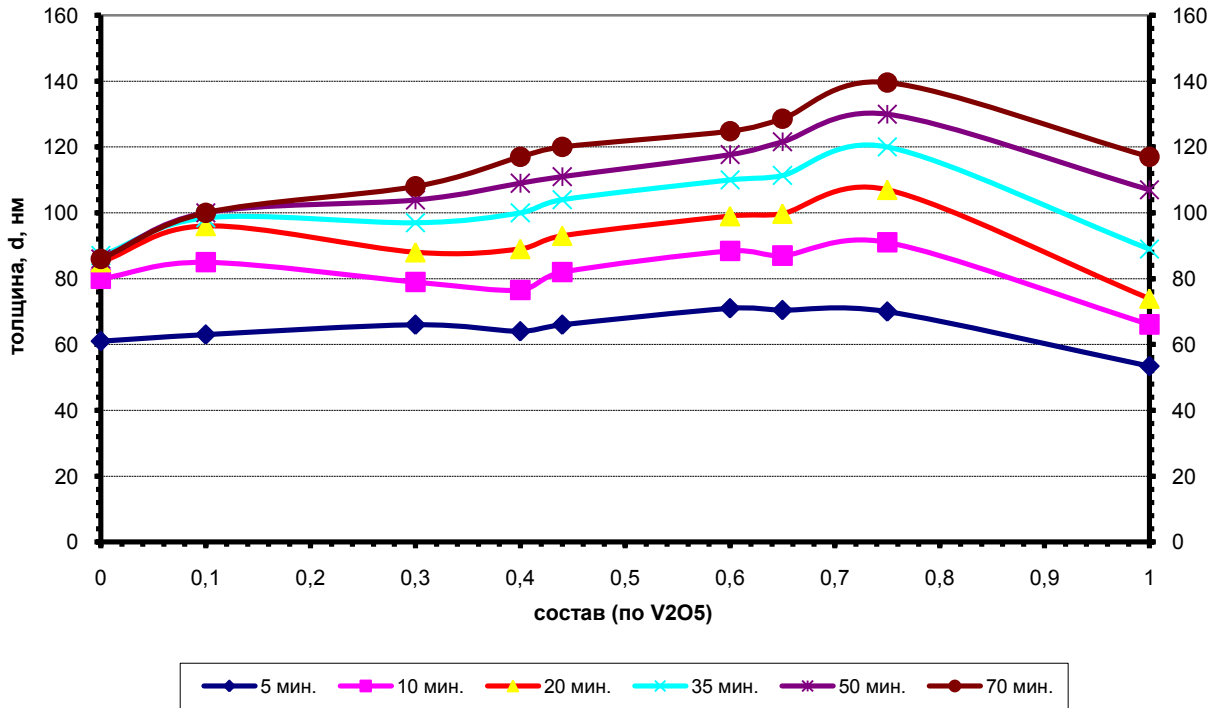


а)

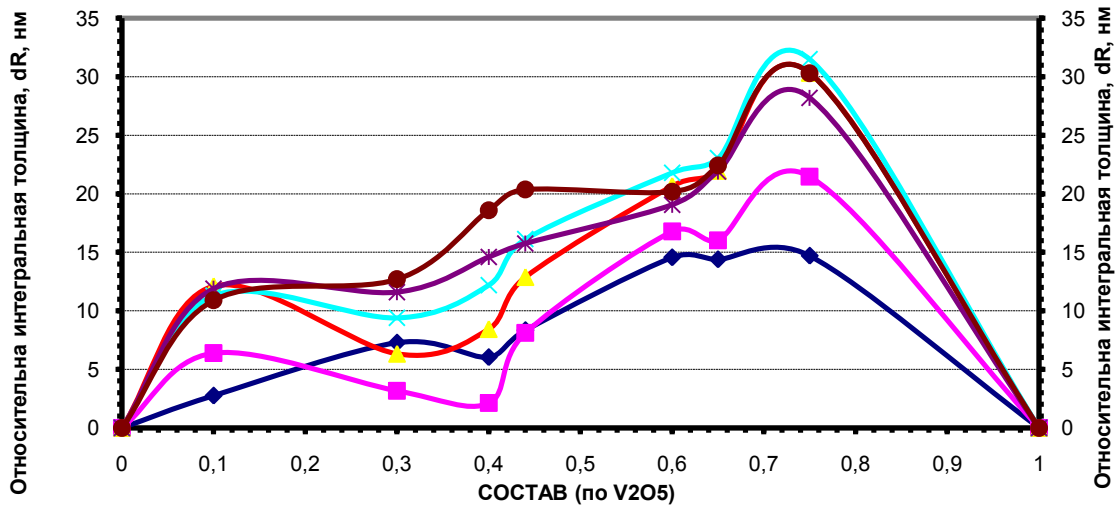


б)

**Рис. 6.11.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидных пленок, сформированных оксидированием гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP при температуре 500 °С, от состава композиции хемостимуляторов.



а)



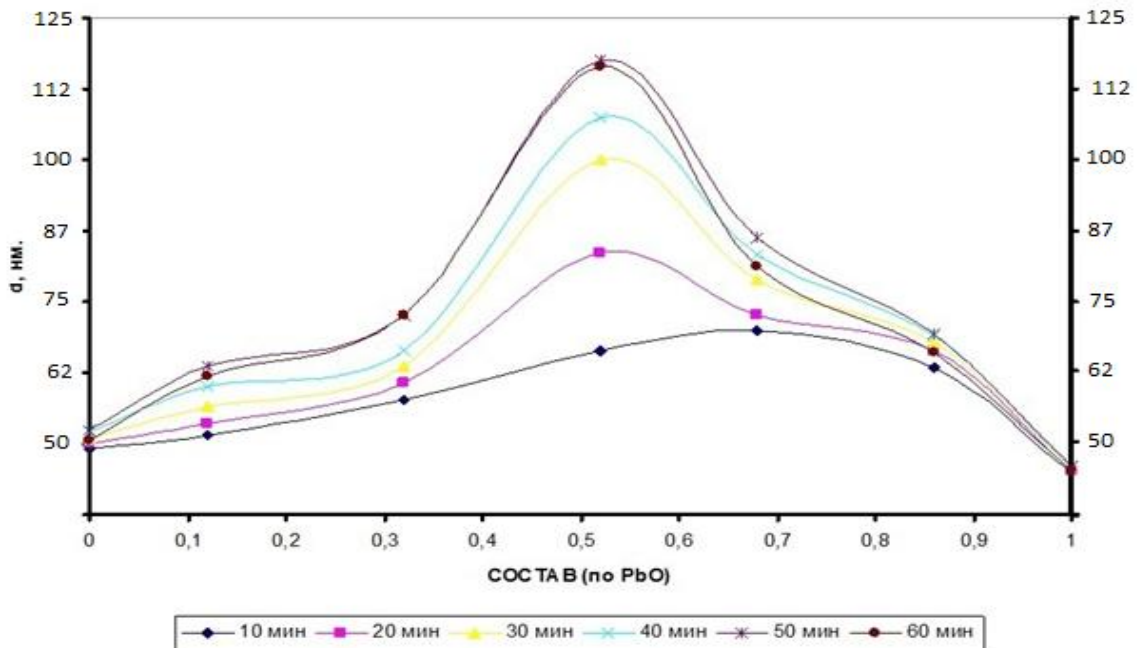
б)

**Рис. 6.12.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидных пленок, сформированных оксидированием гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP при температуре 550 °С, от состава композиции хемостимуляторов.

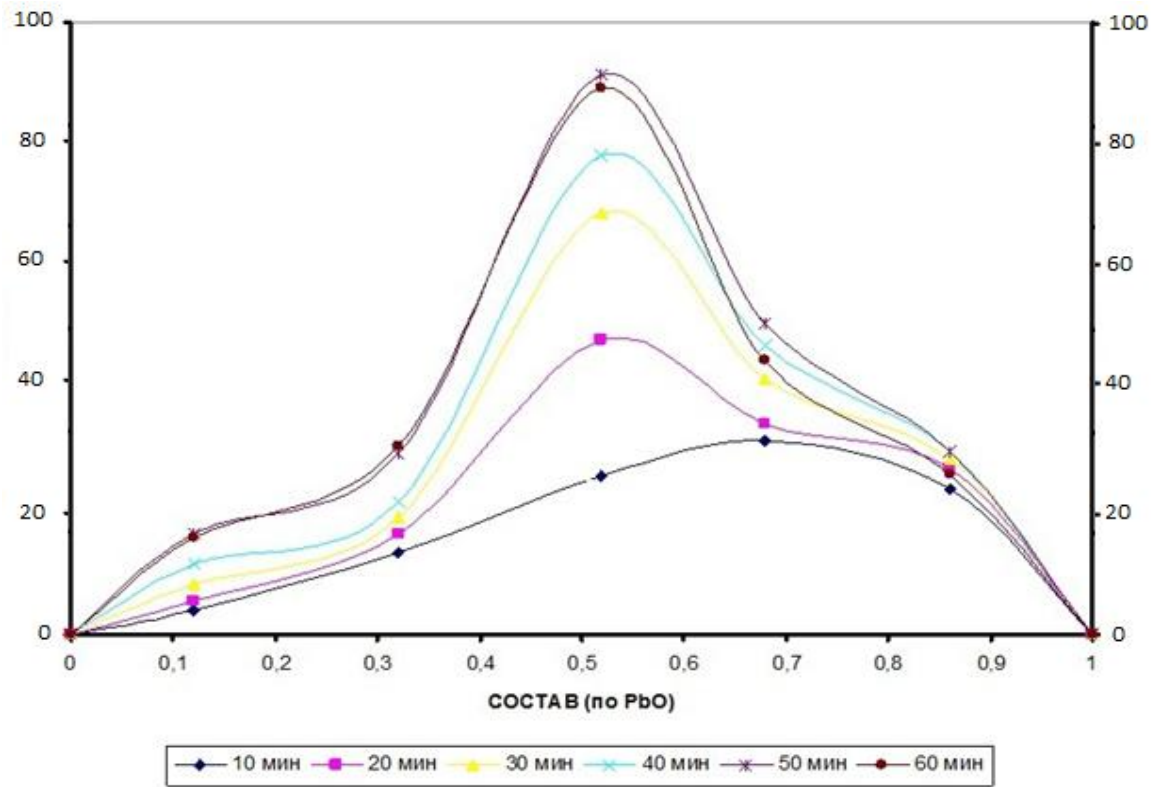
Однако поскольку рассматриваются неравновесные процессы, протекающие в гетероструктурах нанометрового диапазона толщины, то невозможно однозначно утверждать, что не происходит каких-либо взаимодействий в композиции

оксидов. На возможность образования соединений между  $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в условиях эксперимента указывает наличие слабых экстремумов на кривых относительной интегральной толщины в области составов, обогащенных свинцом. На диаграмме состояния (рис. 6.9) в этой области присутствует ряд соединений и эвтектика для эквимольного состава. Температуры образования этих соединений превышают выбранный температурный диапазон оксидирования, однако, для наноразмерных объектов нередки значительные изменения температур превращения, плавления и фазовых переходов. Таким образом, сложный ход кривых зависимостей толщины и относительной интегральной толщины пленок от состава нанесенной композиции оксидов можно в определенной мере объяснить и кислотно–основными взаимодействиями оксидов-хемостимуляторов.

Для процессов оксидирования гетероструктур  $(\text{NiO} + \text{PbO})/\text{InP}$  при общем положительном отклонении от аддитивной прямой (рис. 6.13 и 6.14) для всех исследуемых составов композиции оксидов и температур процесса максимальный синергетический эффект взаимного влияния оксидов выявляется при содержании  $\text{NiO}$  48 мол. %.

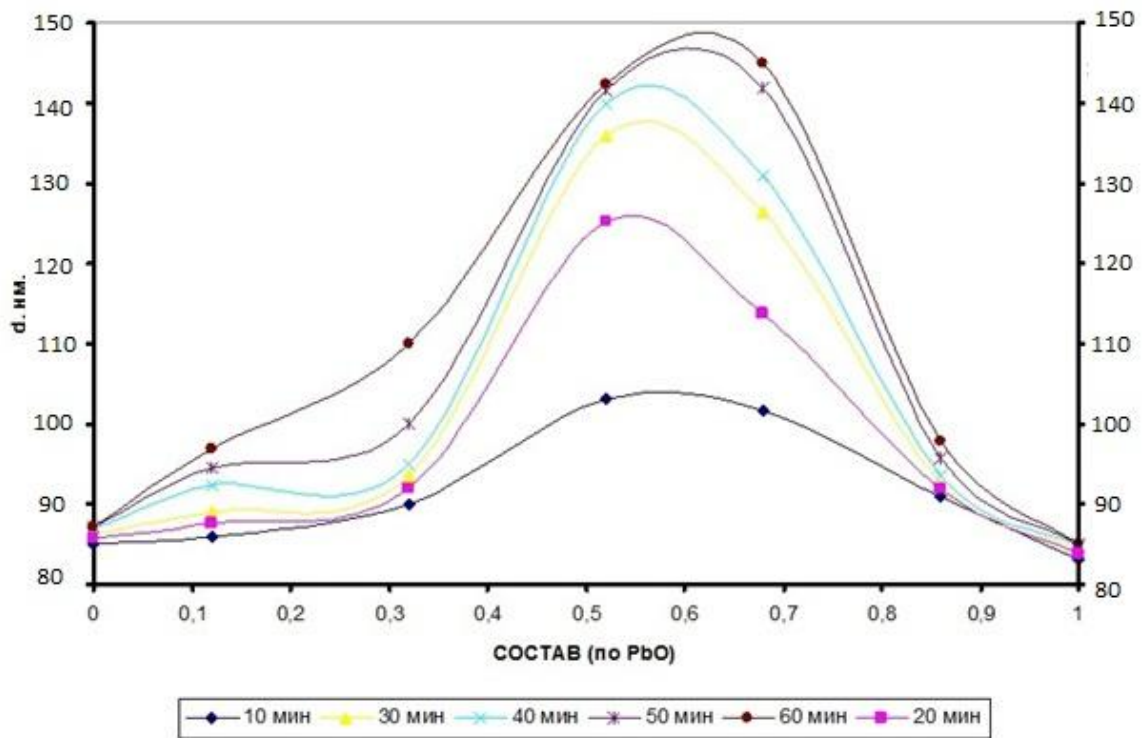


а)

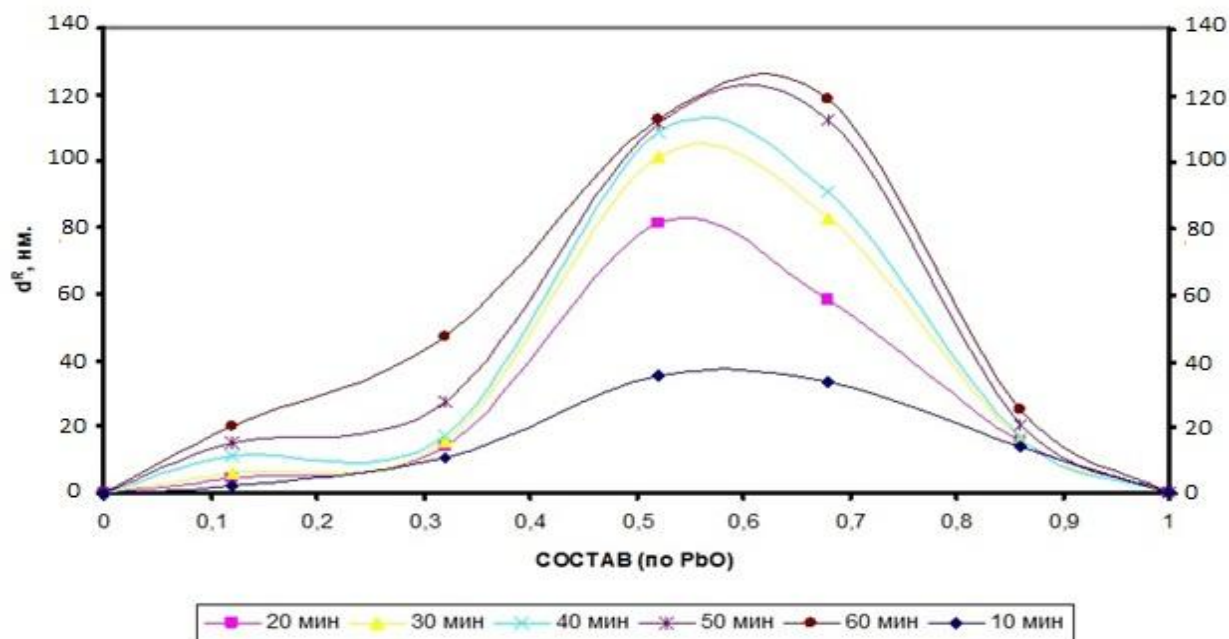


б)

**Рис. 6.13.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидных пленок, сформированных оксидированием гетероструктур (NiO + PbO)/InP при температуре 475 °С от состава композиции хемостимуляторов.



а)



б)

**Рис. 6.14.** Зависимость толщины (а) и относительной интегральной толщины (б) оксидных пленок, сформированных оксидированием гетероструктур (NiO +PbO)/InP при температуре 500 °С от состава композиции хемостимуляторов.

При повышении температуры от 450 до 500 °С при общем увеличении положительного отклонения от аддитивной прямой максимум на кривых относительной интегральной толщины (48 мол. % NiO) становится менее резким и несколько сдвигается в область составов, обогащенных оксидом свинца. При этом все заметнее становится его развитие со временем, что позволяет предположить связь выявленных отклонений от аддитивности с взаимодействием между хемостимуляторами.

## 6.2. Динамика изменения состава пленок, сформированных оксидированием (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP и (NiO+PbO)/InP

Результаты ИКС для неоксидированных гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP и (NiO+PbO)/InP (табл. 6.4 и 6.5) показывают, что, помимо минимумов, отвечающих InP, обнаружены лишь полосы поглощения, соответствующие оксидам-



хемостимуляторам. Интенсивность минимумов пропускания, соответствующих  $\text{In}_2\text{O}_3$ , очень невелика, и, вероятнее всего, наличие данных полос связано с присутствием на поверхности  $\text{InP}$  крайне тонкой естественной пленки оксида (толщина согласно данным ЛЭ составляет  $\sim 3\text{-}5$  нм). Однако можно предположить, что образование оксида индия до оксидирования может быть результатом окислением индия в ходе реактивного магнетронного распыления либо взаимодействий хемостимуляторов с подложкой еще в процессе создания гетероструктур.

Таблица. 6.4.

**Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$  (данные ИКС, [298, 300, 301])**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Соединения на основе		
	t, °C	τ, мин.	InP	$\text{V}_2\text{O}_5$	PbO
$(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$ , 10 мол. % $\text{V}_2\text{O}_5$	20	0	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339)	PbO (720)
	475	70	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565) $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (1132) $\text{InPO}_4$ (541, 952, 980, 1025)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339)	PbO (720) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (538) $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ (441, 924)
	500	70	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565) $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (1132) $\text{InPO}_4$ (541, 952, 980, 1025)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339) $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (1142)	PbO (720) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (538) $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (555, 1112) $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ (441, 924)
$(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$ , 30 мол. % $\text{V}_2\text{O}_5$	20	0	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339)	PbO (720)
	475	70	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565) $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (1132)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339) $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (1142)	PbO (720) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (538) $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ (441, 924)
	500	70	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565) $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (1132) $\text{InPO}_4$ (541, 952, 980, 1025)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (825) $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (817)	$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (538) $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ (441, 924)
$(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$ , 44 мол. % $\text{V}_2\text{O}_5$	20	0	InP (625, 653, 683) $\text{In}_2\text{O}_3$ (565)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339)	PbO (720)
	475	70	InP (625, 653, 683) $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (1132)	$\text{V}_2\text{O}_5$ (1339) $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$ (1142) $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (817)	$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (555, 1112) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (538) $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$ (441, 924)

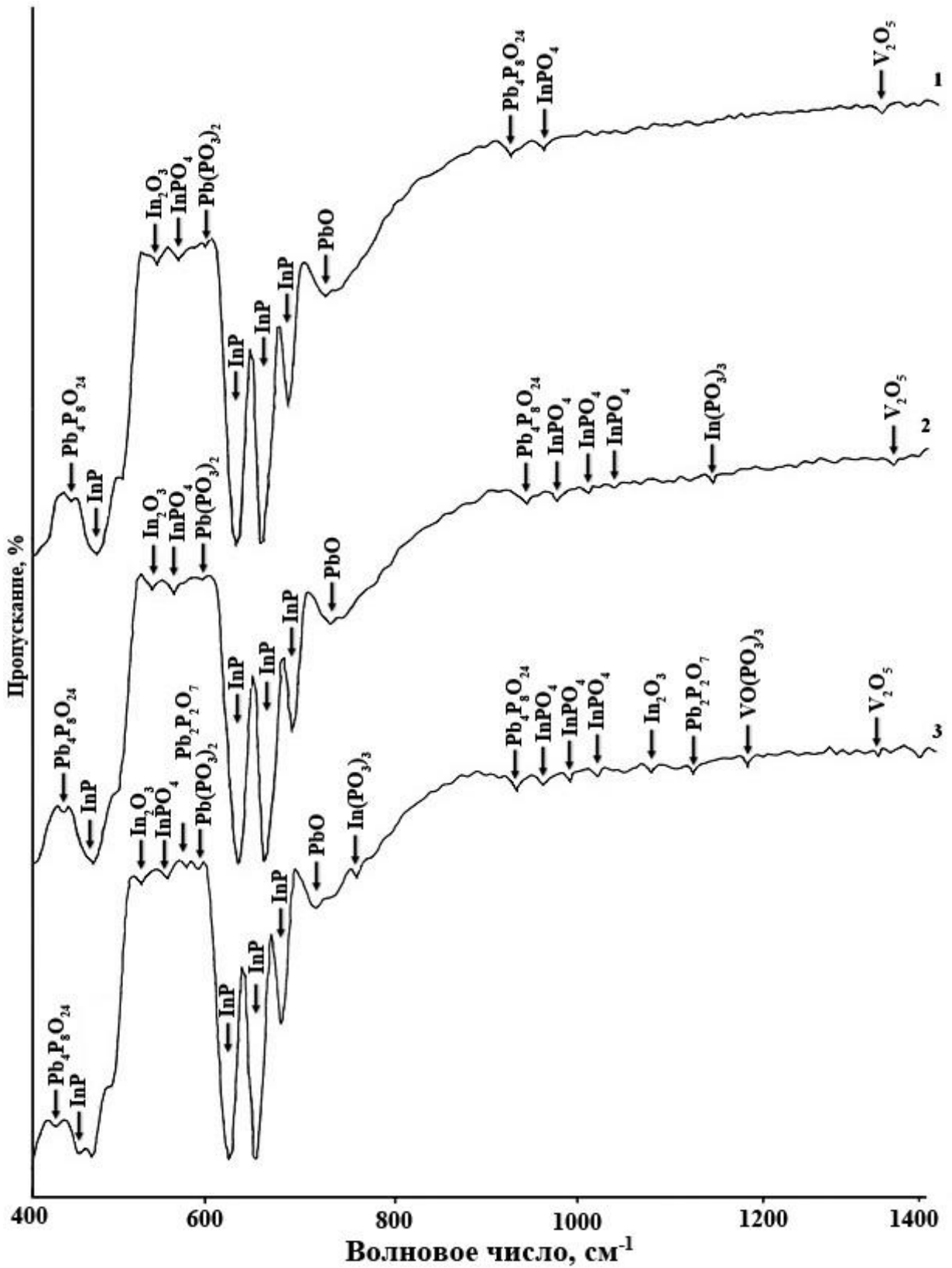
	500	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> (541, 952, 980, 1025) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339) <b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1142) <b>(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (825)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (555, 1112) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP, 65 мол. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	20	0	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339)	<b>PbO</b> (720)
	475	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> (541, 952, 980, 1025)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339) <b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1142) <b>(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (825)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (555, 1112) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	500	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> (541, 952, 980, 1025) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339) <b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1142) <b>(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (825)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (555, 1112) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
<b>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP, 75 мол. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	20	0	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339)	<b>PbO</b> (720)
	475	20	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (787) <b>InPO<sub>4</sub></b> (980, 1025)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339) <b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1142) <b>(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (825)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	475	50	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (787) <b>InPO<sub>4</sub></b> (980, 1025)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339) <b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1142) <b>(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (825)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	475	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (787) <b>InPO<sub>4</sub></b> (980, 1025)	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (1339) <b>α-VO(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1142) <b>(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (825)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)

Данные ИК спектроскопии позволили выявить динамику изменения состава растущих оксидных пленок в зависимости от времени и температуры процесса оксидирования (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP и состава нанесенной композиции (табл. 6.4). На всех спектрах присутствуют полосы поглощения подложки InP ( $\nu = 625, 653, 683 \text{ см}^{-1}$ ). Для гетероструктуры (PbO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/InP (10 мол. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) при температуре оксидирования 475 °С и времени 70 мин (рис. 6.15, спектр 2) сформированная пленка содержит оксиды In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\nu = 565 \text{ см}^{-1}$ ), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\nu = 1339 \text{ см}^{-1}$ ), PbO ( $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$ ) и разнообразные фосфаты: InPO<sub>4</sub> ( $\nu = 541, 952, 980, 1025 \text{ см}^{-1}$ ), In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $\nu = 1132 \text{ см}^{-1}$ ); Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\nu = 538 \text{ см}^{-1}$ ), Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub> ( $\nu = 441, 924 \text{ см}^{-1}$ ). С ростом температуры оксидирования до 500°С при том же времени процесса (рис. 6.15, спектр 3) интенсивность минимумов пропускания фосфатов увеличивается и продолжается даль-

нейшая трансформации фосфат-анионов, выражающаяся в появлении пирофосфат-аниона в виде  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\nu = 555, 1112 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\alpha$ -ванадилполифосфата  $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$  ( $\nu = 1142 \text{ см}^{-1}$ ). Качественный состав соединений свинца с ростом температуры процесса мало изменяется.

Для всех остальных исследованных составов композиции хемостимуляторов  $\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO}$  имеет место аналогичная ситуация, с той лишь разницей, что, на ИК спектрах оксидированных гетероструктур  $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$  с содержанием оксида ванадия 30 и 40 мол. % обнаруживается ванадат свинца  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  ( $\nu = 817 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 6.4).

Для образца  $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$ , содержащего максимальное количество оксида ванадия (75 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и оксидированного в режиме  $475^\circ\text{C}$ , 20 мин (рис. 6.16, спектр 1), сформированная пленка, помимо ортофосфат- ( $\text{InPO}_4$ ,  $\nu = 980 \text{ см}^{-1}$ ) и метафосфат-анионов ( $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\nu = 787 \text{ см}^{-1}$ ), содержит и пирофосфаты, причем не только свинца  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\nu = 900 \text{ см}^{-1}$ ), но и ванадила  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\nu = 825 \text{ см}^{-1}$ ). Это указывает на более интенсивное фосфатообразование при оксидировании образцов, содержащих максимальное количество  $\text{V}_2\text{O}_5$  за счет быстрого роста концентрации оксида фосфора вследствие эффективных взаимодействий композиции хемостимуляторов с полупроводником, протекающих преимущественно по каталитическому механизму. С увеличением времени оксидирования до 70 минут (рис. 6.16, спектр 3) появляются новые минимумы  $\text{InPO}_4$  ( $\nu = 952, 1025 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_3)_3$  ( $\nu = 1142 \text{ см}^{-1}$ ). При этом полосы поглощения  $\text{PbO}$  не идентифицируются, что указывает на расход хемостимулятора – транзистора. Такая тенденция характерна и для других составов композиции хемостимуляторов.



**Рис. 6.15.** ИК спектры гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (10 мол. %  $V_2O_5$ ), оксидированных в режимах: 450°C, 70 мин (1), 475 °C, 70 мин (2), 500°C, 70 мин (3).

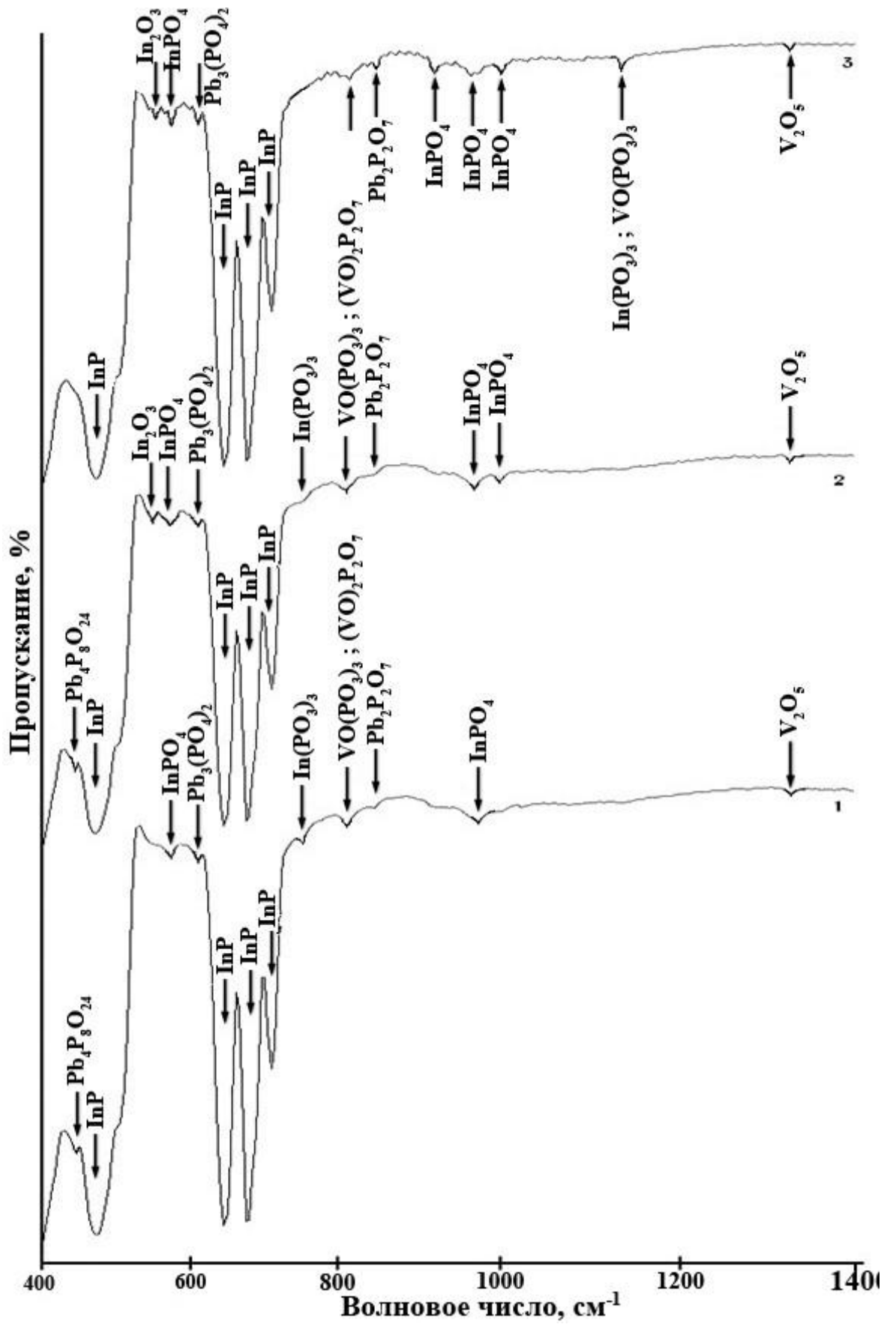


Рис. 6.16. ИК спектры гетероструктур  $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$  (75 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), окисленных в режимах: 475°C, 20 мин (1), 475 °C, 50 мин (2), 475°C, 70 мин (3).

По данным ИКС для гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с содержанием до 44 мол. %  $V_2O_5$  для всех исследованных температур интенсивность минимумов пропускания, отвечающих  $PbO$ , уменьшается с ростом времени оксидирования, а для составов с содержанием  $V_2O_5$  44 мол. % и более эти минимумы вообще исчезают, что свидетельствует о расходовании оксида-транзистора. На всех ИК спектрах, независимо от состава и температуры оксидирования (табл. 6.4), присутствуют полосы поглощения  $V_2O_5$ , причем интенсивность минимума, отвечающего  $V_2O_5$ , с ростом параметров процесса значительно не изменяется. Таким образом, при оксидировании гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  фиксируется расход  $PbO$  с развитием процесса во времени (характерная черта транзистора-хемостимулятора) и регенерация  $V_2O_5$ , что является неотъемлемым свойством катализатора.

Этот вывод подтверждается и результатами ИКС для гетероструктуры  $(NiO+PbO)/InP$  (табл. 6.5). В случае  $(NiO+PbO)/InP$  при всех температурах оксидирования на развитом этапе процесса не фиксируются минимумы пропускания  $NiO$ , который, обладая одной устойчивой степенью окисления, является типичным транзистором и расходуется (как и  $PbO$ ) в процессе термооксидирования гетероструктур.

Образование ванадата свинца  $Pb_3(VO_4)_2$  при оксидировании  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с составом композиции, содержащим 30 и 40 мол. %  $V_2O_5$ , подтверждает высказанное предположение о взаимодействии оксидов-хемостимуляторов в данном узком диапазоне составов. Связывание оксидов-хемостимуляторов в  $Pb_3(VO_4)_2$  приводит к уменьшению их хемостимулирующей активности в процессе термооксидирования, в результате чего на кривых относительной интегральной толщины сформированных пленок наблюдается заметный минимум, приходящийся на состав композиции 30 мол. %  $V_2O_5$  + 70 мол. %  $PbO$  (рис. 6.10, б). Для данного состава вклад взаимодействий  $PbO$  с фосфором и индием по транзитному типу в общий процесс весьма заметен и связывание хемостимулятора-транзистора в неактивное в данном плане соединение приводит к снижению общего хемостимулирующего действия композиции.

Методом РФА в оксидированных образцах  $(V_2O_5+PbO)/InP$  подтверждено наличие оксида индия ( $d = 7,31 \text{ \AA}$ ), фосфатов индия  $InPO_4$  ( $d = 3,701, 1,451 \text{ \AA}$ ) и свинца  $Pb_3(PO_4)_2$  ( $d = 4,291; 1,532 \text{ \AA}$ ) (рис. 6.17, а, б, табл. 6.6). В образцах с содержанием  $V_2O_5$  до 30 мол. % включительно обнаружен  $Pb_3(VO_4)_2$  ( $d = 2,801; 1,419 \text{ \AA}$ ), а для образцов с большим содержанием  $V_2O_5$  (начиная с 44 мол. %) -  $(VO)_2P_2O_7$  ( $d = 2,359 \text{ \AA}$ ), что коррелирует с данными ИКС (табл.6.4). Оксид свинца фиксируется при небольших временах оксидирования (до 20 минут) и для гетероструктур с преобладающим содержанием  $PbO$ , например, у  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (30 мол. %  $V_2O_5$ ) (табл. 6.6).

Таблица 6.5.

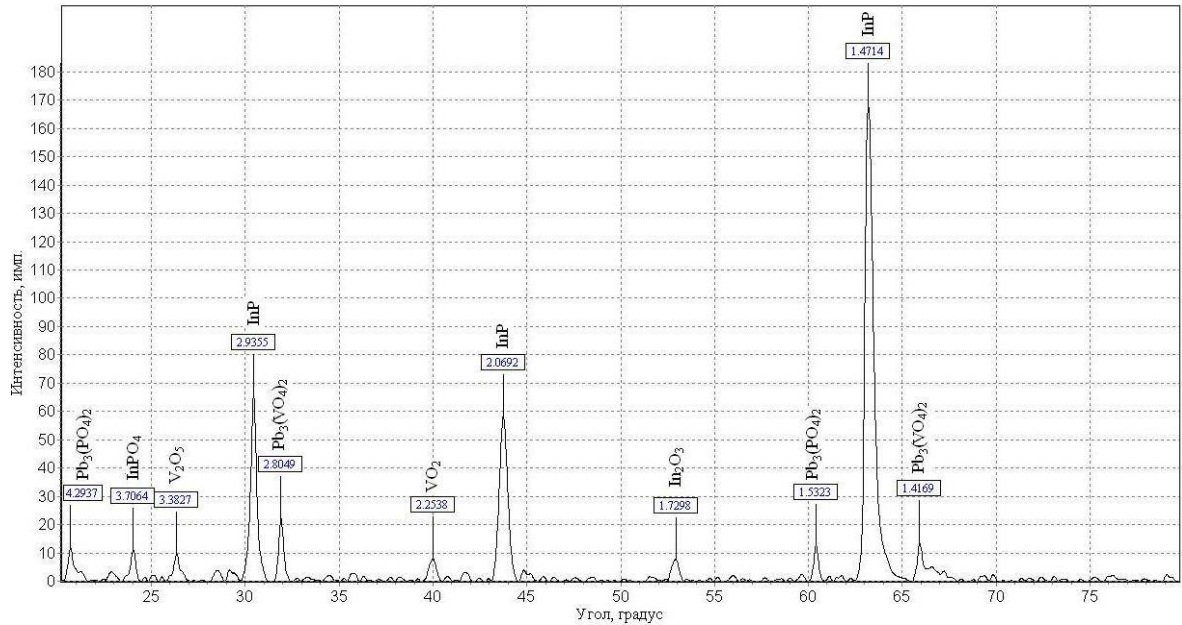
**Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  $(NiO+PbO)/InP$  (данные ИКС, [298, 300, 301])**

Гетеротруктура	Режим оксидирования		Соединения на основе		
	t, °C	τ, мин.	InP	NiO	PbO
<b><math>(NiO +PbO)/InP</math>, 14 мол. % NiO</b>	20	0	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565)	NiO (430)	PbO (720)
	400	60	InP(625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	NiO (430) Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1083, 1140)	PbO (720) Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (900) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (538) Pb <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> (441, 924)
	500	60	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565) InPO <sub>4</sub> 980, 1025) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1083, 1140)	PbO (720) Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (900) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (538) Pb <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> (441, 924)
<b><math>(NiO +PbO)/InP</math>, 32 мол. % NiO</b>	20	0	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565)	NiO (430)	PbO (720)
	450	30	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565) InPO <sub>4</sub> 980, 1025) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1083, 1140)	PbO (720) Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (900) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (538) Pb <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> (441, 924)
		60	InP (625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565) InPO <sub>4</sub> 980, 1025) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1083, 1140)	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (900) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (538) Pb <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> (441, 924)
	550	30	InP(625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565) In(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1132)	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1083, 1140) Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1083, 1140)	PbO (720) Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (900) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (538) Pb <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> (441, 924)
		60	InP(625, 653, 683) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (565)	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (968) Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (1083,	Pb <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (900) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (538)

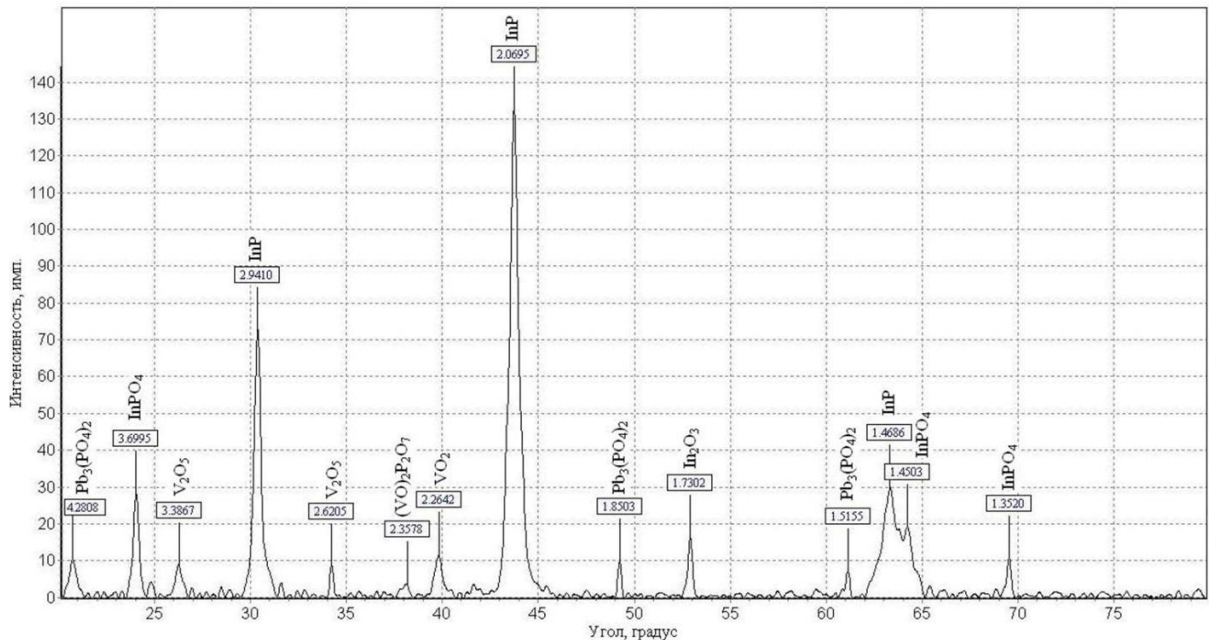
			<b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	1140)	<b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
<b>(NiO +PbO)/InP, 48 мол. % NiO</b>	20	0	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565)	<b>NiO</b> (430)	<b>PbO</b> (720)
	450	30	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> 980, 1025) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> (1083, 1140) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (968) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
		60	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> 980, 1025) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (968) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	500	30	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> (1083, 1140) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (968) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
		60	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (968)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	<b>(NiO +PbO)/InP, 68 мол. % NiO</b>	20	0	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565)	<b>NiO</b> (430)
400		70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>NiO</b> (430) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b>
475		70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>NiO</b> (430) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
500		70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>NiO</b> (430) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
<b>(NiO +PbO)/InP, 88 мол. % NiO</b>	20	0	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565)	<b>NiO</b> (430)	<b>PbO</b> (720)
	400	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> 980, 1025)	<b>NiO</b> (430) <b>Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> (1083, 1140) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	450	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> 980, 1025) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>NiO</b> (430) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)
	500	70	<b>InP</b> (625, 653, 683) <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (565) <b>InPO<sub>4</sub></b> 980, 1025) <b>In(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> (1132)	<b>NiO</b> (430) <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub></b> (1083, 1140)	<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (900) <b>Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (538) <b>Pb<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>24</sub></b> (441, 924)



При сравнительном анализе результатов РФА для гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  и  $(NiO+PbO)/InP$  установлено, что пентаоксид ванадия содержится в сформированных пленках при всех составах композиции, температурах и временах оксидирования (рис. 6.17, а, б и табл. 6.6), в то время как NiO обнаруживается далеко не всегда (табл. 6.7).



а)



б)

**Рис. 6.17.** Дифрактограммы гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (30 мол. %  $V_2O_5$ ) (а) и гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (65 мол. %  $V_2O_5$ ) (б), оксидированных в режиме 500 °С, 70 мин.

**Фазовый состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP (данные РФА)**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Определяемая фаза	Межплоскостные расстояния, d, Å
	T, °C	τ, мин		
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + PbO)/InP, 30 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	20	InP	2,938; 2,07; 1,467
			PbO	1,691
			Pb <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,804; 1,416
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,291; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	3,706
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,382
			VO <sub>2</sub>	2,253
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,729		
	500	70	InP	2,941; 2,069; 1,468
			Pb <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,801; 1,419
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,289; 1,533
			InPO <sub>4</sub>	3,709
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,379
			VO <sub>2</sub>	2,255
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,731	
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + PbO)/InP, 44 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	20	InP	2,941; 2,074; 1,469
			(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,361
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,283; 1,85
			InPO <sub>4</sub>	3,701, 1,451
			In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,386, 2,261
			VO <sub>2</sub>	2,255
	500	70	InP	2,936; 2,071; 1,474
			(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,359
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,282; 1,849
			InPO <sub>4</sub>	3,701, 1,451
			In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,386, 2,261
			VO <sub>2</sub>	2,255
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + PbO)/InP, 65 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	20	InP	2,937; 2,076; 1,470
			(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,358; 1
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,28; 1,851
			InPO <sub>4</sub>	3,699, 1,45
			In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,386, 2,26
			VO <sub>2</sub>	2,255
	500	70	InP	2,936; 2,071; 1,474
			(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,359
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,282; 1,849
			InPO <sub>4</sub>	3,701, 1,451
			In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,386, 2,261
			VO <sub>2</sub>	2,255

Одновременно с  $V_2O_5$  в пленках присутствует и  $VO_2$  (табл. 6.6), а именно такие легко осуществляемые взаимные переходы степеней окисления  $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$  являются необходимым условием реализации каталитических свойств хемостимулятора. Косвенным указанием на постоянство концентраций этих оксидов в пленках является неизменность площади пиков, отвечающих данным соединениям ванадия. Таким образом, практическое отсутствие расхода оксида ванадия (данные РФА и ИКС) свидетельствует о том, что в процессе термоокислирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  осуществляется цикл регенерации катализатора  $V_2O_5$ .

Для гетероструктур  $(NiO+PbO)/InP$  в сформированных пленках были идентифицированы фосфиды никеля  $NiP_2$  и  $Ni_3P_2$  (табл. 6.7), что ранее было обнаружено при окислении  $InP$  с наноразмерным слоем индивидуального хемостимулятора  $NiO$  на поверхности. Для пленок, сформированных окислением  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , фосфиды не были обнаружены.

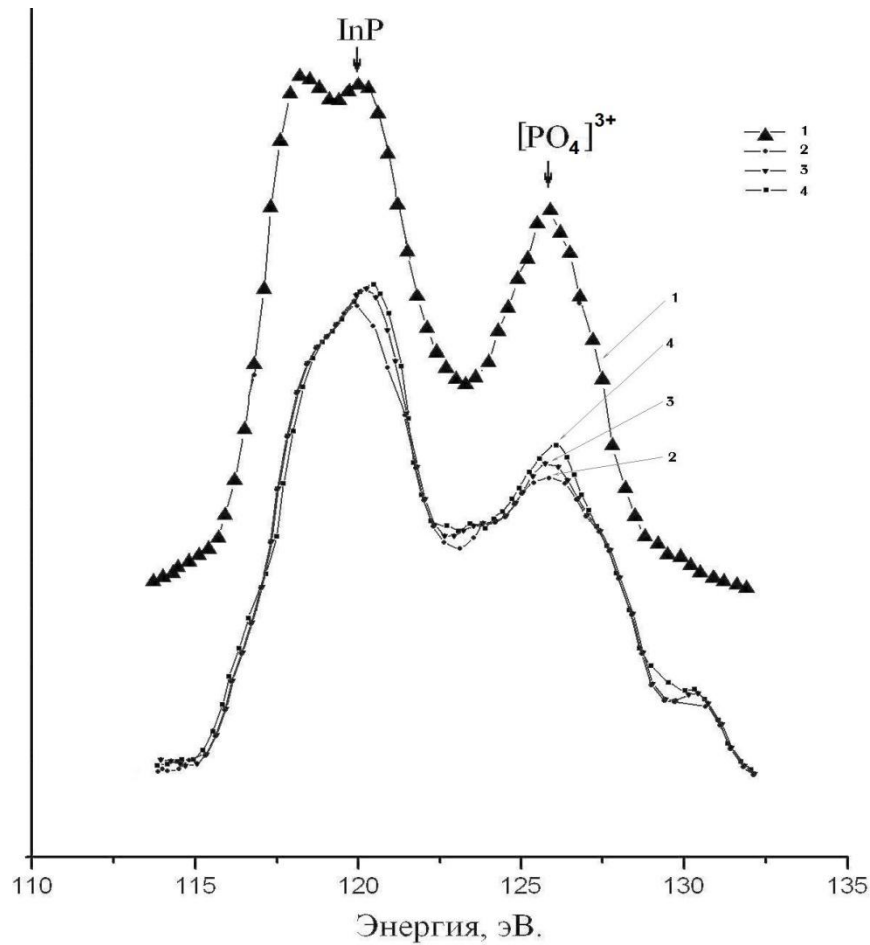
Для окисленных образцов  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , методом УМРЭС (глубина проникновения излучения  $\sim 45$  нм) установлено, что сформированные пленки обогащены соединениями, содержащими фосфатные полиэдры [349], то есть фосфатами и полифосфатами индия, свинца и ванадил-ионов (рис. 6.18), что коррелирует с данными ИКС и РФА. Полуколичественный расчет относительных концентраций ряда соединений в исследуемых образцах осуществляли с использованием спектров эталонных веществ ( $Pb$ ;  $InPO_4$ ;  $InP$ , термоокисленный в токе кислорода) и построенного модельного спектра гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (табл.6.8).

**Фазовый состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур  
(NiO+PbO)/InP (данные РФА)**

Гетероструктура	Режим оксидирования		Определяемая фаза	Межплоскостные расстояния, d, нм
	t, °C	τ, мин.		
<b>(NiO +PbO)/InP, 14 мол. % NiO</b>	500	20	InP	2,938; 2,07; 1,467
			PbO	1,689
			Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,006; 1,821
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,235; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	1,409; 3,688
	500	70	InP	2,931; 2,069; 1,466
			Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,428; 1,825;
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,282; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	1,409; 3,688
<b>(NiO +PbO)/InP, 48 мол. % NiO</b>	500	20	InP	2,938; 2,07; 1,467
			NiO	1,258
			Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,006; 1,821
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,235; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	1,409; 3,688
	500	70	Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub>	3,143; 2,155; 1,952;
			InP	2,931; 2,069; 1,466
			Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,428; 1,825;
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,282; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	1,409; 3,688
<b>(NiO +PbO)/InP, 68 мол. % NiO</b>	500	20	InP	2,938; 2,07; 1,467
			NiO	1,261
			Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,006; 1,821
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,235; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	1,409; 3,688
	500	70	Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub>	3,143; 2,155; 1,952;
			InP	2,934; 2,071; 1,466
			NiO	1,261
			Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,428; 1,825;
			Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,282; 1,532
			InPO <sub>4</sub>	1,409; 3,688
			Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub>	2,622; 1,645;

Выявлено, что с началом формирования в оксидируемой гетероструктуре тетраэдрической координации фосфора кислородом на спектре возникает пик с энергией 126 эВ, отвечающий группе [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>. С ростом числа связей фосфор – кислород интенсивность этого пика возрастает, а сам он несколько смещается в сторону большей энергии, что и происходит с ростом содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в нанесенной на поверхность InP композиции оксидов (рис. 6.18, смещение в 0,5 эВ при переходе от кривой 2 к кривой 4). Об увеличении степени координации фосфора ки-

слородом говорит и некоторое смещение локализованных  $s$  электронов фосфора на связь с кислородом, приводящее к тому, что энергия пика фосфора в InP увеличивается со 119 эВ до  $\approx 121$  эВ (рис. 6.18).



**Рис. 6.18.**  $P_{L_{2,3}}$  - спектры фосфора гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , окисированных в режиме  $475^\circ C$ , 70 мин: модельный расчет (1), 44 мол. %  $V_2O_5$  (2), 60 мол. %  $V_2O_5$  (3), 65 мол. %  $V_2O_5$  (4).

Результаты проведенного полуколичественного расчета показывают закономерное увеличение относительной концентрации  $InPO_4$  в пленках, выращенных окисированием гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , с возрастанием содержания  $V_2O_5$  в композиции хемостимуляторов (табл. 6.8). Для  $(NiO+PbO)/InP$  концентрация  $InPO_4$  в оксидной пленке на порядок ниже, чем для  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , и практически не изменяется с ростом содержания оксида никеля в композиции  $NiO+PbO$ . Таким образом, наличие каталитического вклада в окисирование фосфида индия увеличивает степень окисленности компонентов подложки по сравне-

нию с транзитным механизмом действия хемостимуляторов, что должно приводить к улучшению характеристик формируемых пленок.

Таблица 6.8.

**Результаты полуколичественного расчета по данным УМРЭС для гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  и  $(NiO+PbO)/InP$**

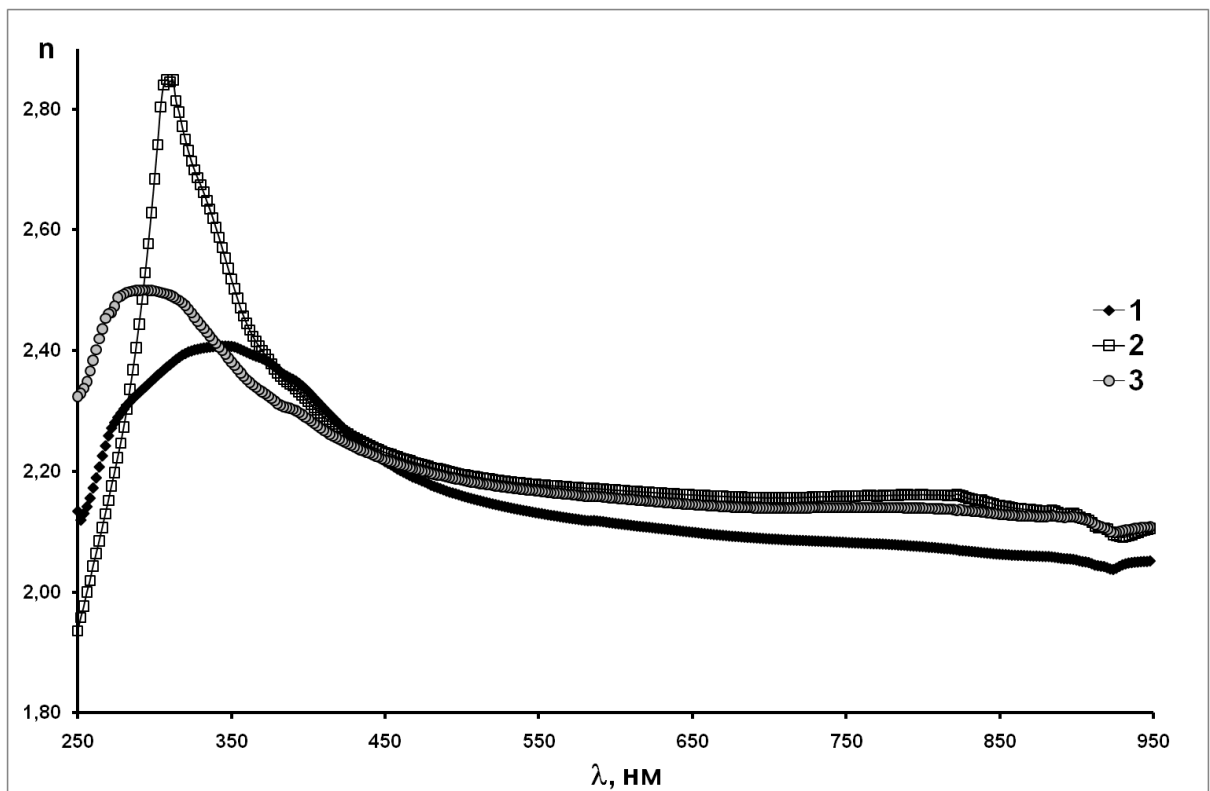
Гетероструктура	Режим оксидирования		Соединения (содержание, %)		
	T, °C	$\tau$ , мин.	PbO	InP	InPO <sub>4</sub>
$(V_2O_5+PbO)/InP$ , 10 мол. % $V_2O_5$	475	70	85,4	12,5	2,1
$(V_2O_5+PbO)/InP$ , 40 мол. % $V_2O_5$	475	70	57,7	0,0	42,3
$(V_2O_5+PbO)/InP$ , 44 мол. % $V_2O_5$	475	70	53,7	0,0	46,3
$(V_2O_5+PbO)/InP$ , 60 мол. % $V_2O_5$	475	70	50,8	0,0	49,2
$(V_2O_5+PbO)/InP$ , 65 мол. % $V_2O_5$	475	70	47,2	0,0	52,8
$(NiO+PbO)/InP$ , 14 мол. % NiO	475	60	50,8	44,3	4,9
$(NiO+PbO)/InP$ , 48 мол. % NiO	475	60	53,7	39	5,3
$(NiO+PbO)/InP$ , 68 мол. % NiO	475	60	50,8	44,3	4,9

### 6.3. Оптические и электрофизические характеристики пленок

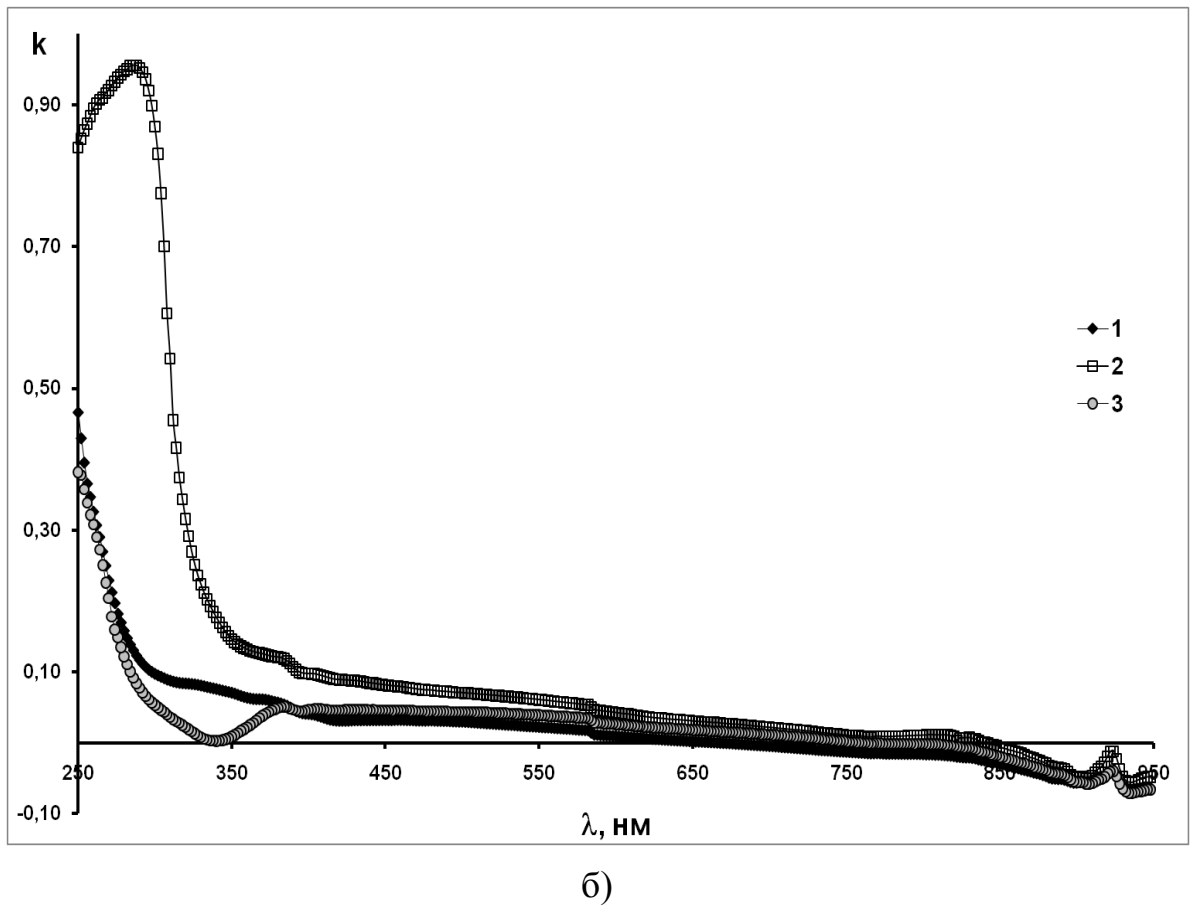
Спектрально-эллипсометрическое исследование пленки, сформированной оксидированием гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с содержанием  $V_2O_5$  40% при 475°C в течение 70 мин, показало, что экспериментальные спектры параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  в области  $\lambda > 400$  нм хорошо описываются моделью Коши со слабым поглощением ( $k$  не превышает 0.1). Содержание индия в рамках модели гетерогенной среды составляет 1%, что практически совпадает с таковым для пленки, сформированной оксидированием InP со слоем индивидуального хемостимулятора  $V_2O_5$  в тех же температурно-временных условиях (1 % In). Таким образом, использова-

ние композиции 40%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ 60 % PbO, как и индивидуального хемостимулятора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, при одинаковом способе формирования гетероструктур (магнетронное распыление) позволяет добиться хорошей блокировки диффузии In в пленки, которая определяется природой хемостимулятора и методом нанесения его на поверхность InP.

Рассчитанные, исходя из определенной по модели Коши толщины пленки, зависимости  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  для гетероструктуры (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP с 40 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в длинноволновой области имеют классическую для диэлектриков дисперсию, однако в коротковолновом диапазоне наблюдается резкое возрастание поглощения и области аномальной дисперсии (рис. 6.19, а, кривая 1 и 6.19, б, кривая 1). Это связано с электронными переходами между уровнями в запрещенной зоне, образованными на включениях индия [350].



а)



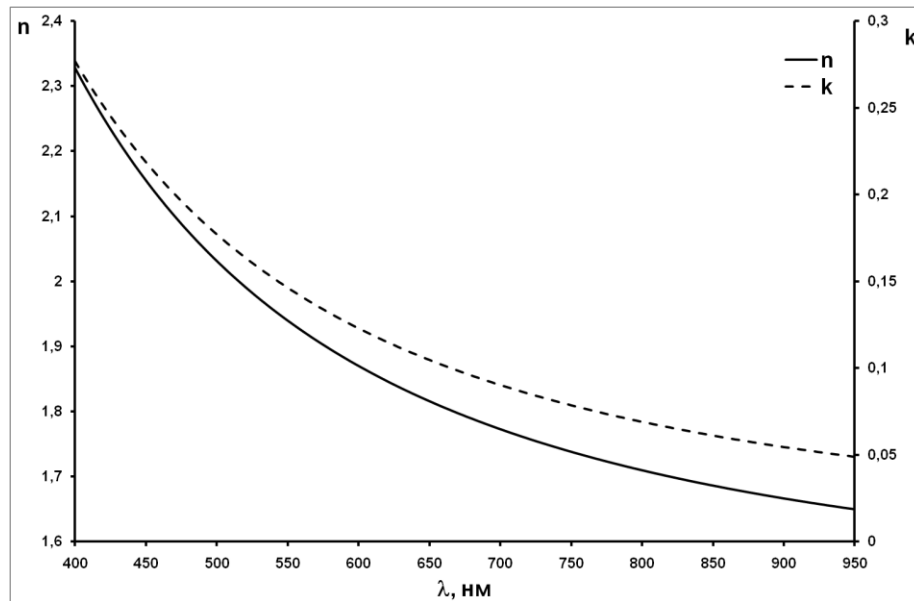
**Рис. 6.19.** Рассчитанные согласно модели плёнки с неизвестными оптическими константами показатели преломления плёнок  $n$  (а) и поглощения плёнок  $k$  (б) для образцов:  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , 40%  $V_2O_5$ , оксидированный в режиме 475 °С, 70 мин (1);  $(NiO+PbO)/InP$  32 % NiO, оксидированный в режиме 450 °С, 70 мин (2);  $(NiO+PbO)/InP$  12 % NiO, оксидированный в режиме 475 °С, 70 мин (3)

Для неоксидированной гетероструктуры  $(NiO+PbO)/InP$  с содержанием NiO 32 % оптические постоянные в длинноволновой области ( $\lambda > 400$  нм) хорошо описываются моделью Коши. Дисперсия показателей преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$  показана на рис. 6.20. Поглощение достигает величины 0.17 на длине волны 500 нм. Согласно модели Бругемана такое поглощение соответствует включениям индия порядка 2%.

Для пленки, сформированной оксидированием гетероструктуры  $(NiO+PbO)/InP$  с содержанием NiO 32 % в режиме 450° С, 70 мин, в рамках модели гетерогенной пленки установлено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных спектров эллипсометрических параметров в области 420 – 900 нм, а содержание индия уменьшается до 0.7 % по сравнению с неоксидированной гете-

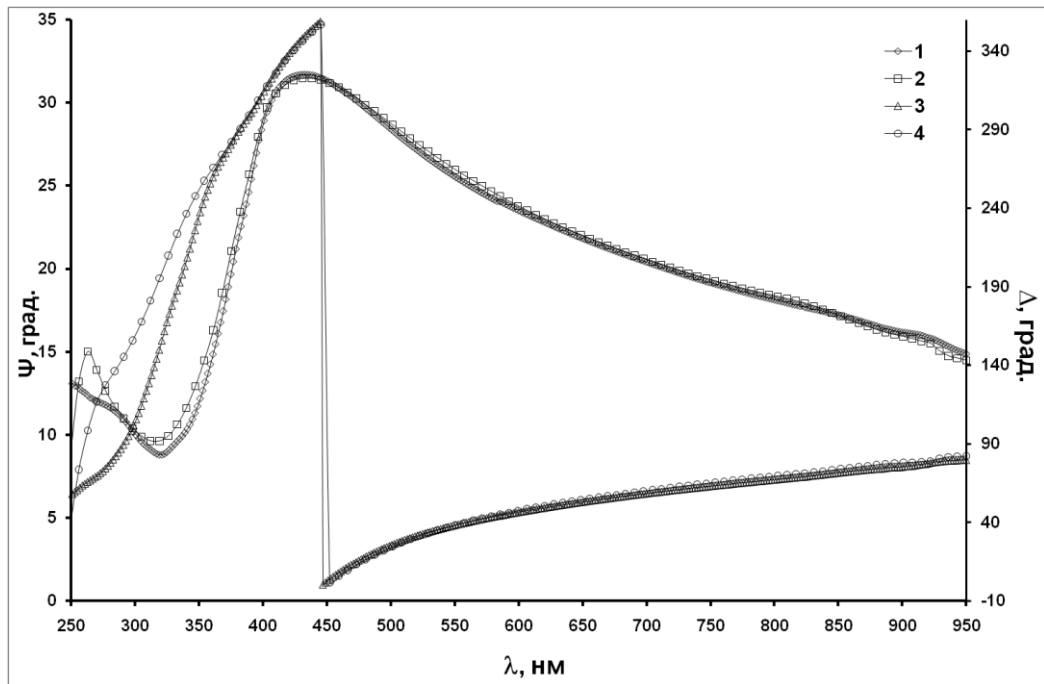


роструктурой, что указывает на протекание транзитных взаимодействий хемостимуляторов с компонентами подложки.

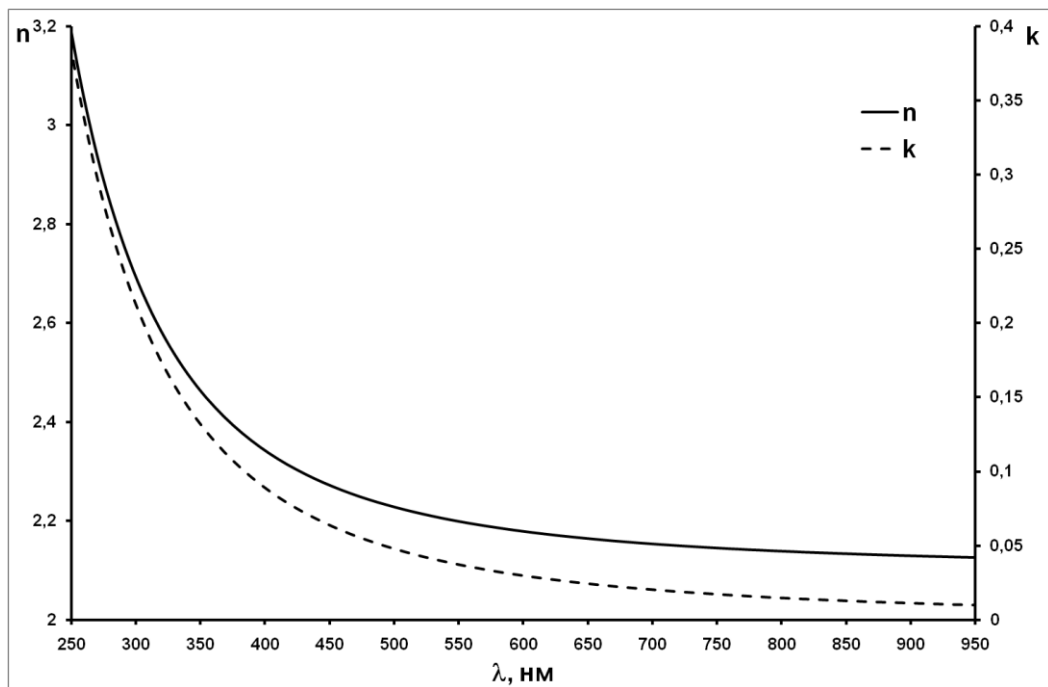


**Рис. 6.20.** Показатель преломления плёнки  $n$  и поглощения плёнки  $k$  для неоксидированной гетероструктуры  $(\text{NiO}+\text{PbO})/\text{InP}$ .

Модель Коши хорошо описывает спектры оксидированных гетероструктур  $(\text{NiO}+\text{PbO})/\text{InP}$  (рис. 6.21, а), о чем свидетельствует хорошая сходимость измеренных и рассчитанных по модели Коши спектров эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$ . При этом для пленок характерно слабое поглощение в длинноволновой области спектра и высокий показатель преломления  $n$  (рис. 6.21, б). Несовпадение спектров для коротких длин волн может быть связано с нарушениями кристаллической структуры на интерфейсе пленка– $\text{InP}$ . Такие нарушения больше всего сказываются на оптических постоянных подложки в ультрафиолетовой области и приводят к рассогласованию данных. Рассчитанный согласно модели плёнки с неизвестными оптическими константами показатель преломления  $n$  в длинноволновой области имеет характерную для диэлектриков дисперсию при очень небольшом показателе поглощения  $k$  (рис. 6.19, а и 6.19, б, кривые 2).



а)



б)

**Рис. 6.21.** Измеренные (кривые 1,3) и рассчитанные (кривые 2,4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров  $\Psi$  (кривые 1,2) и  $\Delta$  (кривые 3,4) (а) и показатель преломления  $n$  и поглощения  $k$  плёнки (б) для образца  $(\text{NiO}+\text{PbO})/\text{InP}$ , 32 % NiO, оксидированного в режиме  $450^\circ\text{C}$ , 70 мин

Если рассматривать пленку, сформированную на InP с нанесенной композицией оксидов NiO+PbO с меньшим содержанием NiO (12%) в режиме  $475^\circ\text{C}$ , 70

мин, то характер спектров оптических постоянных (рис. 6.19. а и 6.19, б, кривые 3) очень похож на спектры для гетероструктур (NiO+PbO)/InP с 32 % NiO и (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP с 40 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что при близких режимах синтеза образцов позволяет говорить об определяющей роли метода нанесения оксидов-хемостимуляторов на поверхность полупроводника для блокирования диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки при условии определенной физико-химической природы хемостимулятора [351].

Таким образом, спектрально-эллипсометрическое исследование пленок, сформированных оксидированием гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP, обнаруживает очень слабое поглощение. В рамках модели гетерогенной среды оно соответствует содержанию неокисленного индия не более 1%, что свидетельствует об эффективном блокировании диффузии индия в пленку за счет быстрого связывания его в оксид. Это приводит к значительному улучшению электрофизических характеристик пленок по сравнению с собственным оксидом на InP: значения диэлектрической прочности образцов достигают 10<sup>6</sup> В/см, а удельного сопротивления – 8·10<sup>8</sup> Ом·см (см. табл. 6.9). Лучшими же электрофизическими параметрами обладают пленки, сформированные оксидированием InP со слоем индивидуального хемостимулятора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, поэтому с ростом содержания оксида ванадия в нанесенной композиции хемостимуляторов, как и следовало ожидать, наблюдается улучшение измеряемых характеристик.

Для композиции V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO при температурах 450 и 475 °С имеют место максимальные значения сопротивления и диэлектрической прочности. Для оксидированных гетероструктур NiO+PbO)/InP эта тенденция сохраняется, хотя в целом их электрофизические характеристики несколько хуже, чем для пленок, выращенных оксидированием (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP, что связано также и с гораздо большим содержанием фосфатов в последних (данные УМРЭС). Увеличение температуры до 500 – 550°С приводит к некоторому снижению электрофизических характеристик по сравнению с низкотемпературной областью, как для (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP, так и для (NiO+PbO)/InP, что может быть следствием увеличения пористости пле-

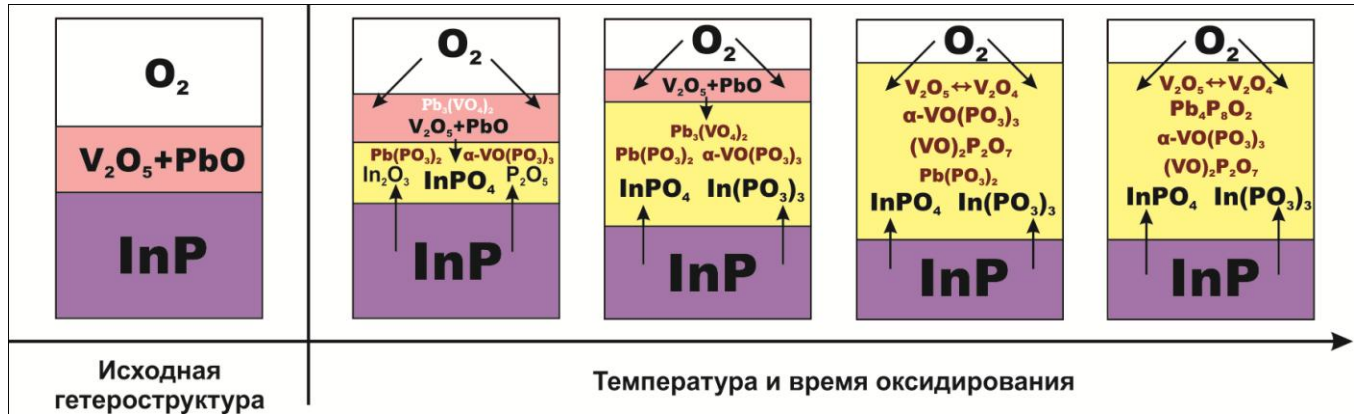
нок, вследствие начала активного испарения летучих компонентов при этих температурах.

Таблица 6.9

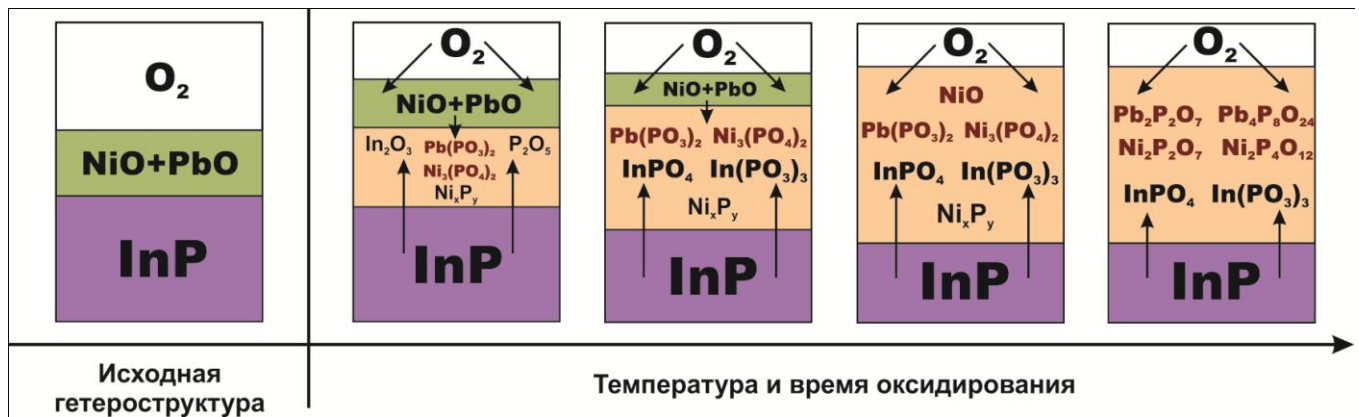
**Электрофизические свойства пленок, сформированных окислением гетероструктур (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP и (NiO+PbO)/InP**

Гетероструктура	Режим окислирования	$E_{пр} \times 10^{-6}$ , В/см	$\rho \times 10^{-8}$ , Ом · см
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +PbO)/InP, 10 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400 °С, 60 мин	4,1	3,2
	450 °С, 60 мин	4,3	3,9
	450 °С, 60 мин	4,7	3,7
	550 °С, 60 мин	3,1	5,2
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +PbO)/InP, 44 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400 °С, 60 мин	5,7	2,6
	450 °С, 60 мин	5,4	4,2
	475 °С, 60 мин	4,6	4,8
	500 °С, 60 мин	4,4	5,6
(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +PbO)/InP, 75 мол. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400 °С, 60 мин	6,6	2,5
	450 °С, 60 мин	6,8	4,4
	475 °С, 60 мин	7,1	6,8
	500 °С, 60 мин	6,8	8
(NiO+PbO)/InP, 14 мол. % NiO	500 °С, 60 мин	0,22	1,8
	475 °С, 60 мин	0,23	2,1
(NiO+PbO)/InP, 32 мол. % NiO	400 °С, 60 мин	0,30	3,2
	450 °С, 30 мин	0,37	3,9
	450 °С, 60 мин	0,40	5,7
	500 °С, 60 мин	0,31	3,2
(NiO+PbO)/InP, 48 мол. % NiO	400 °С, 60 мин	0,27	2,6
	450 °С, 60 мин	0,34	4,2
	475 °С, 60 мин	0,36	4,8
	500 °С, 30 мин	0,26	2,8
(NiO+PbO)/InP, 68 мол. % NiO	400 °С, 60 мин	0,26	2,5
	450 °С, 60 мин	0,42	6,4
	475 °С, 60 мин	0,21	1,6
	500 °С, 60 мин	0,18	0,8

С учетом вышеизложенного «фазовую» эволюцию формирующихся оксидных пленок в процессе термоокислительного гетероструктур ( $V_2O_5+PbO$ )/InP можно представить в виде следующей схемы (см. рис. 6.22, а).



а)



б)

**Рис. 6.22.** Схемы эволюции гетероструктур ( $V_2O_5+PbO$ )/InP (а) и ( $NiO+PbO$ )/InP (б) в процессе термического окислительного

На начальном этапе окислительного процесса в результате взаимодействия полупроводника с композицией хемостимуляторов, включающей  $V_2O_5$ , выступающий в роли катализатора, и  $PbO$ , являющийся транзитором, идет быстрое образование оксидов индия и фосфора. При этом с увеличением содержания  $V_2O_5$  в композиции возрастает вклад каталитической составляющей в процесс окислительного, что приводит к максимальному положительному синергетическому эффекту взаимного воздействия оксидов (максимум положительного отклонения от аддитивности на кривых относительной интегральной толщины при 75 %  $V_2O_5$

в композиции). За счет вторичных взаимодействий быстро образующегося оксида фосфора с оксидами индия, свинца и ванадия уже при небольшом времени оксидирования (20 минут) формируется фосфатный каркас, содержащий орто- и метафосфаты индия и свинца, а для гетероструктур, оксидированных при температурах 475 – 500 °С и выше – метафосфат ванадила  $\alpha\text{-VO(PO}_3)_3$  и пирофосфат свинца  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (данные ИКС, УМРЭС). Для гетероструктур, содержащих более 30 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в пленках формируется пирофосфат ванадила  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , причем с ростом содержания оксида ванадия в исходной композиции  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  фиксируется при более низких температурах и временах оксидирования (данные РФА, ИКС). При всех исследованных температурах и временах оксидирования в сформированных пленках содержатся оксиды ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{VO}_2$ , что подтверждает осуществляющийся в ходе оксидирования цикл регенерации катализатора  $\text{V}^{+5} \leftrightarrow \text{V}^{+4}$  (данные РФА, ИКС). При этом по мере развития процесса (а для гетероструктур с большим содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  – и на ранних стадиях) оксид свинца в пленках перестает идентифицироваться, что является характерным признаком хемостимулятора-транзистора и свидетельствует о его расходовании в ходе оксидирования. Таким образом, термическое оксидирование  $\text{InP}$  с магнетронно нанесенной композицией  $\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO}$  переменного состава приводит к развитию разнообразных процессов фосфатообразования, эффективному связыванию фосфора, действенной блокировке неокисленного индия в пленку (данные СЭ), что в целом благоприятно сказывается на электрофизических свойствах формируемых пленок.

Оксидирование гетероструктур  $(\text{NiO}+\text{PbO})/\text{InP}$  происходит по транзитному механизму взаимодействия обоих хемостимуляторов с подложкой. Быстро образующийся за счет протекания транзита оксид фосфора вступает во вторичные взаимодействия с оксидами-хемостимуляторами с образованием фосфатов никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  и свинца  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}_4\text{P}_8\text{O}_{24}$  (рис. 6 22, б), а на внутренней границе раздела выделяющий в ходе транзита никель взаимодействует с фосфором с образованием фосфидов  $\text{Ni}_x\text{P}_y$  (данные РФА). Их образование было обнаружено и при термооксидировании гетероструктур  $\text{NiO}/\text{InP}$ .

Фосфиды никеля при дальнейшем окислении раскисляются с образованием фосфатов и полифосфатов, что подтверждается отсутствием рефлексов фосфидов на дифрактограммах на развитых этапах процесса. Свинец, же, как известно, вообще не способен к образованию фосфидов, поэтому для него фосфатобразование возможно исключительно за счет взаимодействий PbO с оксидом фосфора. Присутствие в пленках разнообразных фосфатов свинца показывает роль PbO в эффективном связывании  $P_2O_5$ , препятствующем испарению последнего.

#### 6.4. Выводы к главе 6

1. Установлено стимулирующее воздействие магнетронно нанесенных на поверхность InP наноразмерных слоев композиций хемостимуляторов  $V_2O_5+PbO$  и  $NiO+PbO$  на процесс термоокисления полупроводника, приводящее к резкому относительному приросту толщин (ЛЭ, СЭ, до 200% для  $V_2O_5+PbO$ ) оксидно-фосфатных пленок (РФА, ИКС) с улучшенными электрофизическими параметрами ( $\rho = 7 \times 10^8$  Ом см;  $E = 1 \times 10^6$  В/см) по сравнению с собственными пленками, обладающими омической проводимостью.

2. Определена зависимость механизма процесса термоокисления гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  от состава композиции оксидов, что связано с химической природой оксида d-элемента. С ростом содержания  $V_2O_5$  (хемостимулятора-катализатора) в композите все ярственнее проявляется реализация частичного синхронного каталитического механизма процесса термоокисления гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$ . Это подтверждается уменьшением на порядок значения ЭЭА по сравнению с собственным и транзитным окислением фосфида индия (ЛЭ), циклической регенерацией хемостимулятора-катализатора  $V_2O_5$   $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$  и расходом хемостимулятора-транзистора PbO (ИКС, РФА), интенсивным формированием фосфатного каркаса и ростом концентрации целевого продукта  $InPO_4$  в пленках с увеличением концентрации  $V_2O_5$  в композиции (УМРЭС).

3. Выявлен транзитный механизм термоокисления фосфида индия под воздействием композиции двух оксидов  $NiO + PbO$ , в целом не проявляющий ка-

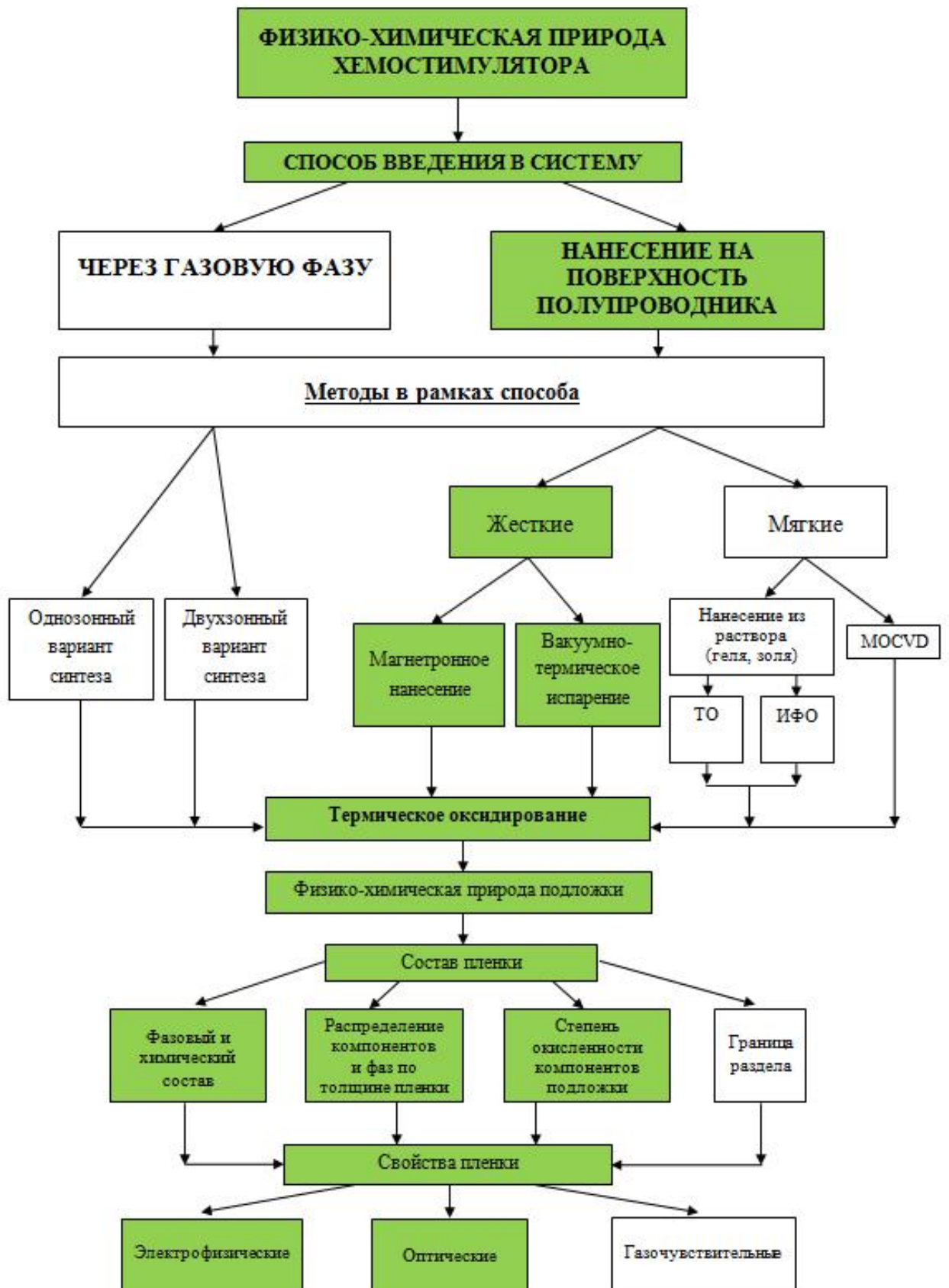
кой-либо зависимости от состава наносимого слоя композита. Отсутствие осцилляции степеней окисления никеля (одна устойчивая степень окисления +2) приводит к реализации транзитного механизма хемостимулирующего действия NiO в процессе оксидирования, для которого характерны высокие значения ЭЭА (~ 180-250 кДж/моль) при всех составах композиции, относительно невысокая концентрация InPO<sub>4</sub> в пленках и отсутствие ее заметного роста с увеличением содержания NiO в композите (УМРЭС), расход хемостимуляторов-транзиторов NiO и PbO при развитии процессов оксидирования во времени (ИКС, РФА).

4. Установлен синергетический эффект совместного влияния оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и PbO в процессах оксидирования InP, заключающийся во взаимном усилении воздействия как катализатора, так и транзитора, и проявляющийся в значительном положительном отклонении относительной интегральной толщины пленок от аддитивной прямой для всех исследуемых составов композиции и температур процесса. Максимальное проявление нелинейности совместного действия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и PbO, приходящееся на состав композиции 75% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25% PbO, обусловлено образованием квазижидкого слоя с большим содержанием катализатора. Некоторое ослабление синергетического эффекта, отвечающее составу 30% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 70% PbO связано с образованием ванадата свинца (ИКС, РФА) и выведением катализатора из зоны реакции до развития основных взаимодействий. Выявленные нелинейные эффекты совместного хемостимулирующего воздействия NiO и PbO в процессе термического оксидирования InP обусловлены различной способностью к фосфатообразованию никеля и свинца. Фосфаты никеля могут быть результатом как взаимодействия его оксида с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, так и образовываться при окислении фосфидов никеля, фосфаты свинца формируются только первым способом.



## ГЛАВА 7. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ Ni, Co, V И ИХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССАХ СТУПЕНЧАТОГО ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ GaAs И InP

Механизм термооксидирования полупроводников под воздействием хемотриммуляторов, состав, структура и характеристики итогового продукта определяются совокупностью ряда факторов. Схема ступенчатого хемотриммулированного синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок термооксидированием полупроводников GaAs и InP, отражающая иерархическую взаимосвязь этих факторов, представлена на рис. 7.1. Физико-химическая природа хемотриммулятора является одним из основополагающих факторов, определяющих механизм хемотриммулированного оксидирования полупроводника. Необходимо отметить, что при использовании в качестве хемотриммуляторов d-металлов и их оксидов вероятность разветвления процесса оксидирования за счет новых положительных каналов связи выше, нежели в случае оксидов p-металлов, прежде всего, за счет существования d-элемента в нескольких степенях окисления в условиях эксперимента. Применение оксидов в хемотриммулированном синтезе пленок позволяет четко дифференцировать воздействие катионообразователя хемотриммулятора на термооксидирование полупроводников, тогда как, например, сложные соли (сульфаты, ванадаты и др.), выступающие хемотриммуляторами оксидирования, оказывают влияние на процесс по линии и катионообразователя, и анионообразователя. Обоснованный выбор природы хемотриммулятора определяет способ его введения в систему (рис. 7.1, цветом выделена последовательность хемотриммулированного синтеза, используемая в работе).



**Рис. 7.1.** Схема ступенчатого хемостимулированного синтеза наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок термооксидированием GaAs и InP.

Оксиды являются тем классом хемостимуляторов, которые могут быть введены в систему через газовую фазу, и могут быть нанесены в виде наноразмерных слоев на поверхность полупроводниковой подложки. Для хемостимулятора, по своей физико-химической природе способного взаимодействовать с полупроводником как по транзитному, так и по каталитическому типу [352-355], способ его введения в систему фактически задает реализацию того или иного механизма термоокислительного [356]. Ранее [159, 160] было показано, что введение через газовую фазу оксидов d-элементов, в том числе и  $V_2O_5$ , априори предопределяет транзитный механизм хемостимулирующего воздействия, поэтому никель, кобальт, ванадий и их оксиды, используемые в работе в качестве хемостимуляторов, наносились на поверхность арсенида галлия и фосфида индия. Выбранный метод нанесения хемостимулятора на поверхность  $A^{III}B^V$  – жесткий или мягкий (рис. 7.1) – оказывает значительное влияние на механизм хемостимулированного синтеза пленок [357]. Уникальность физико-химической природы  $V_2O_5$  как хемостимулятора проявляется не только в способности к реализации и транзитного, и каталитического механизма термоокислительного  $GaAs$  и  $InP$  в зависимости от способа введения в систему, но также и в возможности использовать жесткие и мягкие методы формирования гетероструктур  $V_2O_5/A^{III}B^V$ . В [163, 164] установлено, что нанесение  $V_2O_5$  диспергированием геля из аэрозольной фазы на поверхность фосфида индия обеспечивает реализацию транзитного механизма окислительного полупроводника, даже после жесткой импульсной фотонной обработки (ИФО) сформированных мягким методом гетероструктур  $V_xO_y/InP$  (рис. 7.1, табл. 7.1). В случае магнетронного напыления (жесткий метод) наноразмерных слоев хемостимуляторов на поверхность полупроводника образовавшаяся граница раздела представляет собой фактически протяженный двумерный активный центр с уже сформированными связями окислитель-полупроводник. Подобное активирующее действие метода нанесения хемостимулятора позволяет более ярко проявиться каталитическому характеру взаимодействий хемостимулятора с подложкой с самого начала процесса, в то же время сохраняя все особенности процесса, обусловленные природой хемостимулятора.

**Характеристики процессов термоокисидирования GaAs и InP под воздействием наноразмерных слоев оксидов металлов на поверхности**

<b>Гетероструктура, метод формирования, характеристики</b>	<b>ЭЭА, кДж/моль</b>	<b>Механизм</b>	<b>Эффективность (или достоинства, или достигаемые показатели)</b>
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС NiO(40нм)/GaAs	64	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 35 %; $\rho = 5 \times 10^8$ Ом·см; $E = 6 \times 10^5$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (70нм)/GaAs	133	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 55 % на начальном этапе; $\rho = 9 \times 10^8$ Ом·см; $E = 8 \times 10^5$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (25нм)/GaAs	40	Каталитический	Относительный прирост толщины плёнок до 90 %; $\rho = 7 \times 10^8$ Ом·см; $E = 6 \times 10^5$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС NiO(30нм)/InP	169	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 50 %;
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (80нм)/InP	60/870	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 80 %;
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (25нм)/InP	30	Каталитический	Относительный прирост толщины плёнок до 110 %; $\rho = 3,6 \times 10^9$ Ом·см; $E = 3 \times 10^6$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +PbO/InP	115→29 при ув. сод-я V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10→100 мол. %	Транзитный → каталитический	Относительный прирост толщины плёнок до 170 %; $\rho = 7 \times 10^8$ Ом·см; $E = 1 \times 10^6$ В/см
Магнетронное напыление (ЖМ), тонкоплёночные ГС NiO+PbO/InP	порядка 200	Транзитный	Максимальный относительный прирост толщины плёнок до 60 %; $\rho = 6,4 \times 10^8$ Ом·см; $E = 4,2 \times 10^5$ В/см
Электровзрыв проводника (ЖМ), наноструктурные структуры	60-70 (начальный этап)	Каталитический	Относительный прирост толщины плёнок до 80 % на начальном этапе
V <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /InP, сформированные Диспергированием геля V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , по данным [159]	210	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 20 %;

Иными словами, при магнетронном нанесении хемостимулятора-транзистора механизм оксидирования останется транзитным независимо от энергонасыщенности внутренней границы раздела, тогда как для хемостимулятора-катализатора этот жесткий метод предопределяет реализацию каталитического типа воздействия. Выбор магнетронного распыления в качестве основного жесткого метода формирования исследуемых гетероструктур, как показали результаты работы, является вполне оправданным. Формирование гетероструктур на двух полупроводниках типа  $A^{III}B^V$  – GaAs и InP – со значительно различающимся «химизмом» компонентов  $B^V$  и разной направленностью отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления выявляет воздействие природы полупроводниковой подложки на процессы формирования, состав, структуру и свойства пленок. В работе выбраны два полупроводника, различающиеся как катионом, так и анионом. Более выраженная металличность индия, чем галлия, и большая неметалличность фосфора в сравнении с мышьяком, изначально предполагают ярко выраженную склонность их оксидов к солеобразованию в результате кислотно-основных взаимодействий, что позволяет четко проследить роль вторичных превращений в процессах формирования пленок. Более тонкие эффекты воздействия природы полупроводниковой подложки можно установить при сравнении полупроводников, различающихся только по аниону, либо по катиону, например, InP и GaP, что будет предметом дальнейших исследований.

Таким образом, механизм оксидирования полупроводников  $A^{III}B^V$ , а, следовательно, и характеристики итогового продукта (наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок) в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза определяются совокупностью взаимосвязанных факторов, таких как физико-химическая природа хемостимулятора, способ введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, природа полупроводниковой подложки.

Сравнительный анализ кинетических параметров процессов оксидирования гетероструктур Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP (табл.7.1, 7.2) позволяет сделать вывод, что для всех исследуемых гетероструктур,

кроме Co(вт)/GaAs (обсуждено выше, см. главу 3), ЭЭА сравнима, а по большей части, превышает ЭЭА процессов собственного оксидирования полупроводников при значениях  $n_{cp} < 0,5$ .

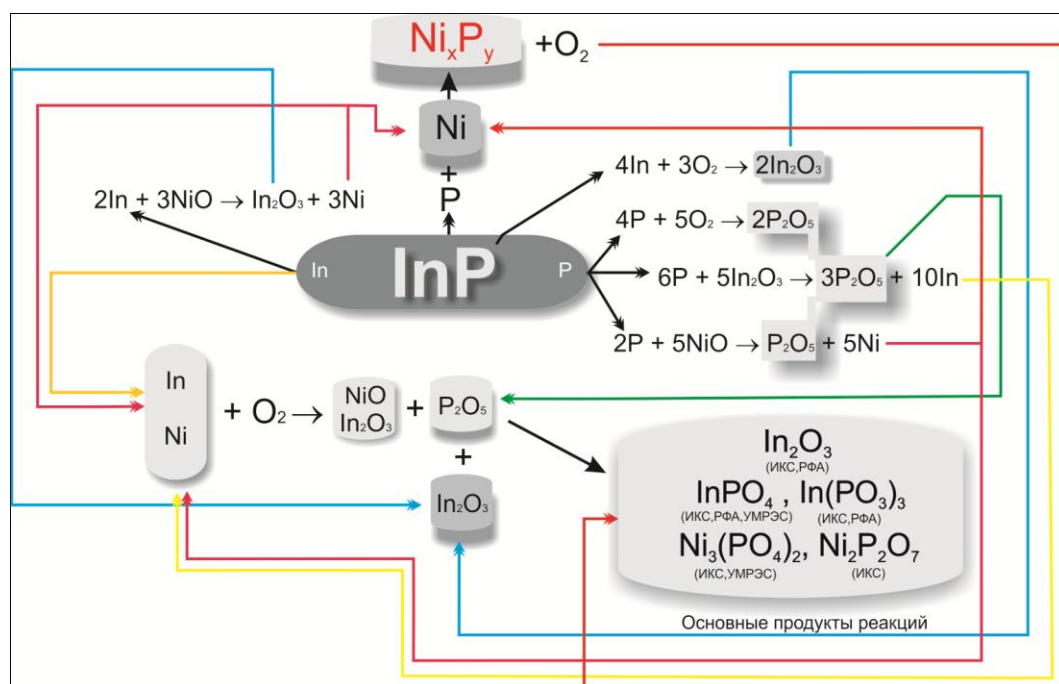
Таблица 7.2

**Характеристики процессов термооксидирования GaAs и InP под воздействием наноразмерных слоев металлов на поверхности**

Гетероструктура, метод формирования, характеристики	ЭЭА, кДж/моль	Механизм	Эффективность (или достояинства, или достигаемые показатели)
Ni (50 нм)/GaAs , вакуумно-термическое испарение	317	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок 30 %, $\rho = 3 \times 10^8$ Ом·см; $E = 9 \times 10^5$ В/см
Co(50 нм)/GaAs , вакуумно-термическое испарение	16	Транзитный, лимитируемый диффузией газобразного окислителя	Относительный прирост толщины плёнок 25-30 % $\rho = 2 \times 10^8$ Ом·см; $E = 3 \times 10^5$ В/см
Ni(80 нм)/InP , магнетронное распыление	351	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 50 % ; $\rho = 2 \times 10^9$ Ом·см; $E = 1,7 \times 10^6$ В/см
Co (80 нм)/InP , магнетронное распыление	490	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок до 60%; $\rho = 1,7 \times 10^9$ Ом·см; $E = 1,5 \times 10^6$ В/см
V(25 нм)/GaAs , магнетронное распыление	205/336	Транзитный	Относительный прирост толщины плёнок 60%/15 %; $\rho = 3 \times 10^8$ Ом·см; $E = 7 \times 10^5$ В/см
V(25 нм)/InP , магнетронное распыление	40	Каталитический	Относительный прирост толщины плёнок до 100 %; $\rho = 1,5 \times 10^9$ Ом·см; $E = 1,8 \times 10^6$ В/см

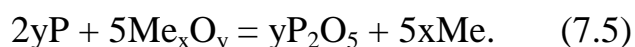
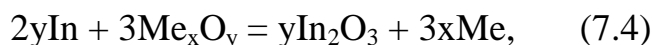
При одновременном значительном увеличении относительного прироста толщины пленок по сравнению с процессами собственного оксидирования GaAs и InP с учетом данных физико-химических методов анализа можно говорить о транзитном характере термооксидирования данных гетероструктур [358-364]. Схема механизма хемостимулирующего действия оксидов никеля и кобальта по транзитному типу с идентификацией стадий по конечному продукту на примере

NiO/InP представлена на рис. 7.2. Транзитный механизм термоокисления PbO/InP рассмотрен в [145].



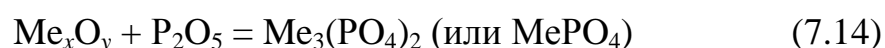
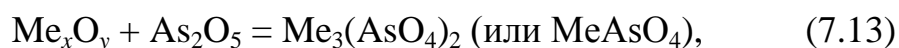
**Рис. 7.2.** Схема химических превращений при термоокислении гетероструктуры NiO/InP с идентификацией стадий по конечному продукту.

Интенсивно протекающие по транзитному типу окислительно-восстановительные взаимодействия оксидов никеля и кобальта с компонентами полупроводниковых подложек (7.1-7.5) в процессах окисления приводят к значительно большей окисленности  $A^{\text{III}}$  и  $B^{\text{V}}$  по сравнению с собственным окислением полупроводников в тех же условиях (термодинамические расчеты подтверждают протекание этих реакций):



Выделившийся в ходе транзитных взаимодействий металл может окисляться продиффундировавшим кислородом с частичной регенерацией транзистора.

Фосфаты и арсенаты, являющиеся продуктами вторичного взаимодействия соответствующих оксидов, при оксидировании гетероструктур Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP за счет быстрого нарастания концентрации оксидов A<sup>III</sup> и B<sup>V</sup> в ходе транзитных взаимодействий формируются в гораздо более мягких температурно-временных режимах, нежели при собственном оксидировании GaAs и InP по реакциям (без учета коэффициентов):



При этом в силу гораздо большей кислотности оксидов фосфора по сравнению с оксидами мышьяка процессы фосфатообразования выражены гораздо ярче, а спектр образующихся фосфатов намного шире, тогда как арсенаты представлены в основном ортоарсенатами (см. табл. 3.1, 3.9). Образование фосфатов и арсенатов в ходе вторичных взаимодействий вносит большой вклад в увеличение толщины оксидной пленки.

Практическое отсутствие стадии регенерации NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (может протекать только частичное окисление металла за счет взаимодействия с продифундировавшим кислородом) приводит к расходованию оксидов-транзисторов с развитием процесса оксидирования во времени за счет осуществления транзита и некоторой диффузии металла в полупроводниковую подложку. Толщина слоя напыленного оксида в данном случае определяет момент полного расходования хемостимулятора.

При формировании наноразмерных слоев никеля, кобальта и ванадия на поверхности InP и GaAs как магнетронным, так и вакуумно-термическим методом образуется граница раздела с композиционно неоднородной переходной областью  $\text{Me}_x\text{A}_y^{\text{III}}\text{B}_z^{\text{V}}$ , отличающейся от контактирующих фаз химическим составом, структурой и морфологией. Согласно [172], формирующиеся границы раздела при создании гетероструктур Me(Ni,Co,V)/InP(GaAs) являются химическими активными. В соответствии с [191, 193] при термической трансформации  $\text{Me}_x\text{A}_y^{\text{III}}\text{B}_z^{\text{V}}$  на арсениде галлия для всех напыляемых в работе металлов должны образоваться арсе-

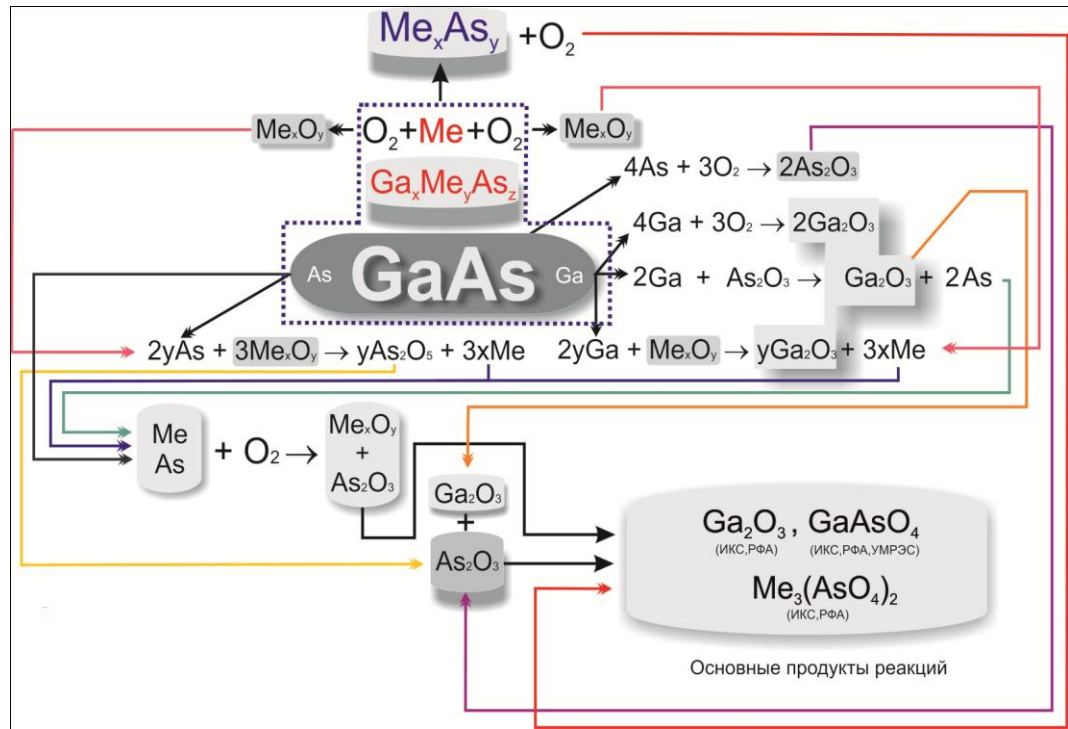


ниды и интерметаллиды, на фосфиде индия переходная область с участием никеля и кобальта также будет распадаться на фосфиды и интерметаллиды, а для ванадия характерно образование только фосфидов [216, 354].

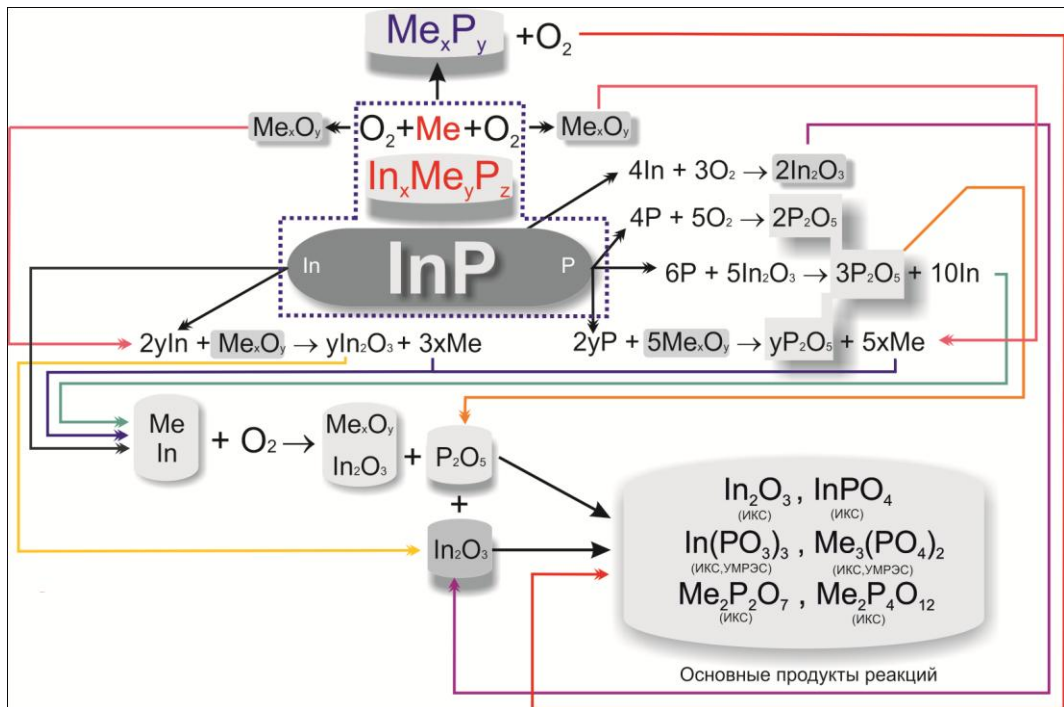
Для всех наносимых на поверхность фосфида индия и арсенида галлия наноразмерных слоев *d*-металлов, вне зависимости от метода формирования гетероструктур (магнетронное распыление, термическое испарение), методами РФА и УМРЭС обнаружено взаимодействие металла и полупроводника на внутренней ГР (наличие в пленках NiAs, CoP<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, VP) уже на стадии напыления (или в первые моменты термоокисидирования), что в общем виде можно представить следующим образом:



Образование интерметаллических соединений *d*-металла с A<sup>III</sup> компонентом полупроводников в представленной работе обнаружено не было. Следовательно, для диффузии компонента A<sup>III</sup> в приповерхностную область слоя металлизации практически нет химических ограничений, тогда как компонент B<sup>V</sup> исследуемых полупроводников химически связывается на внутренней ГР уже на начальном этапе процесса, когда кислород там отсутствует. Таким образом, интерфейсные превращения, заключающиеся во взаимодействии металла и полупроводника с образованием Me<sub>x</sub>A<sub>y</sub><sup>III</sup>B<sub>z</sub><sup>V</sup> и последующим преимущественным выделением фосфидов и арсенидов наносимого металла, определяют начальную стадию окисидирования гетероструктур Me(Ni,Co,V)/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и в значительной мере «программируют» дальнейший процесс. Схемы механизмов термоокисидирования Me(Ni,Co,V)/GaAs и Me(Ni,Co)/InP в общем виде с идентификацией стадий по конечному продукту представлены на рис. 7.3.



а)



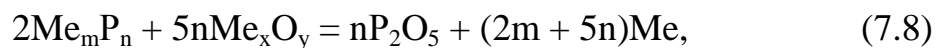
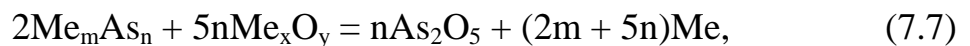
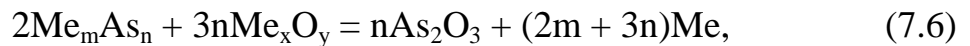
б)

**Рис. 7.3.** Схема химических превращений при термоокислении гетероструктур  $Me$  (Ni,Co,V)/GaAs (а) и  $Me$ (Ni,Co)/InP (б) с идентификацией стадий по конечному продукту.

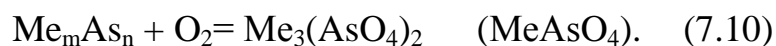
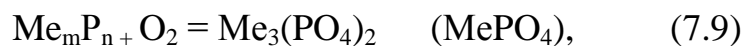
В начальный момент окислирования взаимодействие развивается на обеих границах раздела (твёрдое-твёрдое и твёрдое-газ). На внутренней ГР идёт транс-

формация переходной области  $Me_xA_y^{III}B_z^V$  с образованием бинарных соединений, о чем говорилось выше. На внешней границе раздела осуществляется превращение металла в оксид. Никель образует оксид NiO (РФА, ИКС), являющийся полупроводником р-типа с катионным дефицитом, и согласно [365] рост слоя NiO происходит благодаря миграции катионов и электронов. Кобальт в условиях эксперимента окисляется с образованием слоя, содержащего стабильные оксиды  $Co_3O_4$  и CoO (РФА, ИКС), что хорошо согласуется с литературными данными [329, 365], согласно которым с ростом температуры доля  $Co_3O_4$  уменьшается от 50 % по толщине для 350 °С до 0 % при 900° С. В [232, 329] подчеркивается, что скорость окисления кобальта в 25 раз выше, чем никеля. Хотя обоим металлам присущ одноподобный механизм окисления, разница в скоростях объясняется большим содержанием катионных дефектов у CoO в сравнении с NiO. Окисление ванадия осуществляется до высшего оксида  $V_2O_5$ , являющегося полупроводником n-типа.

Образовавшиеся в ходе термической трансформации переходной области  $Me_xA_y^{III}B_z^V$  арсениды и фосфиды взаимодействуют с оксидами переходных металлов в соответствии с уравнениями (7.6-7.8):



Альтернативными реакциями окисления фосфидов и арсенидов с развитием процессов во времени могут выступать их взаимодействия с продифундировавшим к внутренней ГР кислородом с образованием фосфатов и арсенатов (без учета коэффициентов):



Например, для образующегося при оксидировании Ni/InP фосфида  $Ni_3P_2$  согласно данным [335]:



Необходимо отметить, что оксидирование гетероструктур V/GaAs осуществляется по транзитному механизму, хотя для гетероструктуры V/InP реализуется каталитический механизм оксидирования (будет рассмотрен ниже). При одинаковой физико-химической природе хемостимулятора, способе введения и методе нанесения хемостимулятора на поверхность полупроводника, в данном случае определяющую роль играет природа полупроводниковой подложки (см. рис. 7.1). Образующиеся при трансформации переходной области  $Me_xA_y^{III}B_z^V$  арсениды и фосфиды различны по своей термической устойчивости. Согласно [222, 337] термическая устойчивость сильно повышается в направлении от фосфидов к арсенидам в соответствии с уменьшением летучести анионообразователя. В силу этого у фосфидов намного ярче выражена склонность к термической диссоциации с отщеплением летучего компонента (фосфора) в сравнении с арсенидами, что способствует их быстрому раскислению с образованием фосфатов различного состава. Результатом такого типа взаимодействий является встраивание уже готовых фрагментов  $[PO_4]^{3-}$  в фосфатный каркас пленок, что не характерно для образующихся арсенатных групп, поскольку основным компонентом пленок выступает оксид галлия. Разложение переходного слоя для гетероструктур V/GaAs более затруднено вследствие большей термической устойчивости арсенидов ванадия, что осложняет диффузионные процессы. Кроме того, хотя в работе не обнаружено образование соединений типа  $VA^{III}$  при распаде  $Me_xA_y^{III}B_z^V$ , полностью нельзя исключить возможность их появления, которое следует ожидать прежде всего в случае V/GaAs. Растворимость галлия в ванадии при 1000 °C составляет 40 ат % [334], которая в условиях эксперимента естественно ниже, но уже при 495 °C в системе ванадий-галлий образуется соединение  $Ga_{41}V_8$ . Для системы же ванадий-индий не характерно образование соединений, практически на всей оси составов наблюдается расслоение.

На примере Ni(Co)/GaAs было установлено влияние двух жестких, отличающихся «степенью жесткости», методов создания интерфейса в гетероструктурах, – магнетронного распыления и вакуумно-термического испарения – на процессы оксидирования полупроводников, состав и свойства сформированных на-

норазмерных пленок. При оксидировании гетероструктур Ni(Co)/GaAs, сформированных как магнетронно, так и термически, реализуется транзитный механизм термооксидирования (см. табл. 7.2). Это свидетельствует об определяющем влиянии физико-химической природы хемостимулятора на механизм хемостимулированного оксидирования, однако, формирующийся интерфейс хемостимулятор/полупроводник обязательно несет «отпечаток» того или иного жесткого метода нанесения слоя хемостимулятора, и в определенной мере воздействует на исследуемые процессы. Вследствие гораздо большей энергии распыляемых частиц при магнетронном формировании гетероструктур Ni(Co)/GaAs образуется более протяженная переходная область  $Me_xGa_yAs_z$ , с повышенной химической реактивностью атомов, с более прочными связями металла с компонентами полупроводника [217, 219], чем при вакуумно-термическом испарении. Доказательством является тот факт, что NiAs, являющийся продуктом распада  $Me_xGa_yAs_z$ , при термическом методе формирования гетероструктур Ni/GaAs присутствует в пленках только при низкой температуре и небольших временах оксидирования, а при магнетронном – практически при всех режимах процесса (РФА).

Метод магнетронного распыления в отличие от вакуумно-термического испарения способствует стабилизации никеля в нестабильной степени окисления +3 в виде  $Ni_2O_3$  (РФА, ИКС) при оксидировании Ni/GaAs. Это подтверждается и данными [328], где при формировании оксидного слоя путем ВЧ-магнетронного распыления никеля в атмосфере кислорода и аргона в основной фазе NiO присутствуют включения  $Ni_2O_3$ . Как и для никеля, при магнетронном формировании гетероструктур Co/GaAs практически при всех режимах оксидирования в пленках фиксируется образование  $Co_2O_3$  (РФА, ИКС), тогда как в оксидированных образцах, синтезированных термическим испарением,  $Co_2O_3$  не обнаружен.

Для магнетронно сформированных гетероструктур Me/GaAs арсенаты фиксируются уже на начальных этапах оксидирования (РФА, ИКС), тогда как в случае термически синтезированных Me/GaAs образование арсенатов отмечается на развитых этапах процесса и при более высоких температурах (РФА, ИКС). Это связано с тем, что магнетронный способ нанесения хемостимуляторов создает более

высокоэнергетическую границу раздела, с большим числом активных центров, на которых начинается взаимодействие хемостимулятора и компонентов подложки. Толщина напыленного слоя металла задает фактически количество образующегося оксида-хемостимулятора и в случае транзитного механизма оксидирования определяет продолжительность хемостимулирующего воздействия транзистора.

Таким образом, более высокая энергия частиц металлов при магнетронном распылении оказывает влияние на состав пленок, формируя более химически реактивную границу раздела (более выражено образование арсенидов), стабилизируя нехарактерную для никеля и кобальта (в меньшей мере) в условиях эксперимента степень окисления +3 в виде  $Ni_2O_3$  и  $Co_2O_3$ , создавая более благоприятные условия для образования арсенатов за счет интенсивнее протекающих транзитных взаимодействий, приводящих к быстрому накоплению оксидов галлия и мышьяка.

Для оксида ванадия установлено наибольшее хемостимулирующее действие в процессах оксидирования  $InP$  и  $GaAs$ , заключающееся в окислительно-восстановительном взаимодействии  $V_2O_5$  с компонентами подложки по каталитическому типу. Резкое снижение ЭЭА термооксидирования гетероструктур  $V_2O_5/InP(GaAs)$  и  $V/InP$  (более чем в 6 раз) при большом приросте толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием полупроводников (90% для  $GaAs$  и 110% для  $InP$ ) однозначно указывает на то, что процесс взаимодействия хемостимулятора с компонентами полупроводника не носит транзитный характер. Практическое отсутствие расходования  $V_2O_5$  в ходе процесса за счет осуществления цикла регенерации ванадия в высшей степени окисления  $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$  (данные РФА, ИКС, ЭОС) и независимость кинетических параметров, прежде всего, значения ЭЭА, от толщины нанесенных слоев  $V$  и  $V_2O_5$  (ЭЭА не изменяется при уменьшении слоя оксида ванадия в 10 раз – с 300 нм в [116] до 25 нм) подтверждают катализ.

При оксидировании гетероструктур  $V_2O_5/InP$  с одной исследованной толщиной нанесенного слоя  $V_2O_5$  в 300 нм [116] факт катализа был неоднозначен, тогда как низкие значения ЭЭА при наноразмерной толщине нанесенного оксида ванадия безусловно свидетельствуют в пользу каталитического механизма.

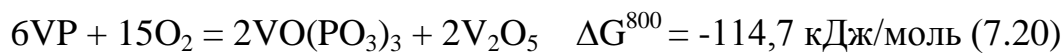
В случае оксидирования V/InP и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP(GaAs) наблюдается малый расход катализатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в течение термооксидирования [366], свидетельствующий о его регенерации в каталитическом цикле V<sup>4+</sup> ↔ V<sup>5+</sup>. Это подтверждается и термодинамическими расчетами. Реакция передачи кислорода с образованием металлического ванадия гораздо менее энергетически выгодна в сравнении с реакцией перехода V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в VO<sub>2</sub>:



Кроме реакций (7.16, 7.17) возможно осуществление и процессов:



Зафиксированный методом РФА при оксидировании гетероструктур V/InP фосфид ванадия раскисляется по реакции:



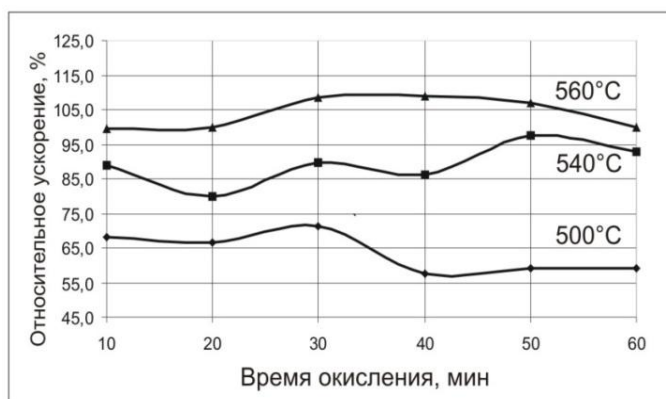
Методами РФА и ИКС в течение всего процесса оксидирования V/InP и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP(GaAs) фиксируется наличие в формирующихся пленках оксидов ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и VO<sub>2</sub> то есть фактически подтверждается стадия циклической регенерации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Доказательством легкости и обратимости перехода V<sup>5+</sup> ↔ V<sup>4+</sup> является обнаружение методом РФА кислородных соединений ванадия V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, выступающих участниками серии фазовых превращений [217]:



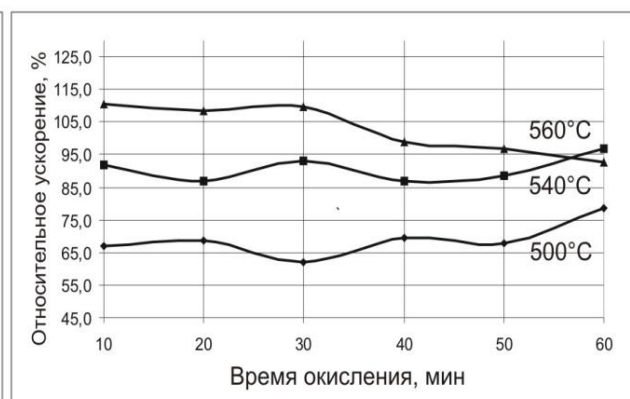
Для V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> характерна одна короткая связь V–O в интервале 0,16-0,165 нм, четыре связи в интервале 0,187-0,202 нм и одна длинная связь, которая для четырех неэквивалентных атомов ванадия равна 0,223, 0,240, 0,250 и 0,300 нм, то есть фактически ¼ часть атомов ванадия имеет координационное число 5, более характерное для пентаоксида ванадия [222]. Для оксида V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> из 36 атомов ванадия в элементарной ячейке 12 имеют октаэдрическую координацию, 16 – окружение в виде тригональной бипирамиды, 8 – в виде квадратной пирамиды, так что форму-

лу этого оксида можно выразить как  $V^{4+}V_2^{5+}O_7$ . Такие превращения, характерные для оксидов с неправильной структурой, несимметричным расположением ионов кислорода вокруг иона металла, рыхлой упаковкой, не требуют глубокой перестройки всей кристаллической решетки, протекают очень быстро с малыми затратами энергии.

Динамика изменения относительного прироста толщины пленок с развитием процесса во времени (рис. 7.4) также говорит о каталитическом типе воздействия  $V_2O_5$ . Ярко выраженное постоянство этой величины во времени, а также ее практическая независимость от толщины слоя нанесенного  $V_2O_5$  (рис. 7.4, а, б) доказывает регенерацию хемостимулятора  $V_2O_5$  и, соответственно, каталитический механизм его действия. Некоторое снижение относительного прироста толщины на развитой стадии процесса при высокой температуре оксидирования  $560^\circ\text{C}$  свидетельствует о начинающемся испарении фосфора и его оксидов. Если сравнивать порядок этой величины для наносимых слоев ванадия и его оксида, то в случае  $V_2O_5$  относительный прирост толщины больше в среднем на 20 %, что ожидаемо, поскольку для  $V_2O_5/\text{InP}$  и  $V_2O_5/\text{GaAs}$  отсутствует стадия раскисления фосфидов и арсенидов.

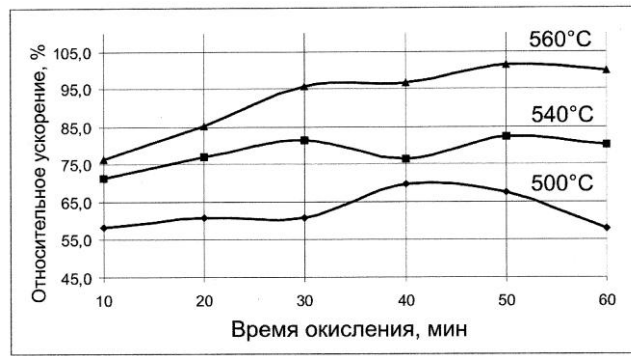


а)



б)

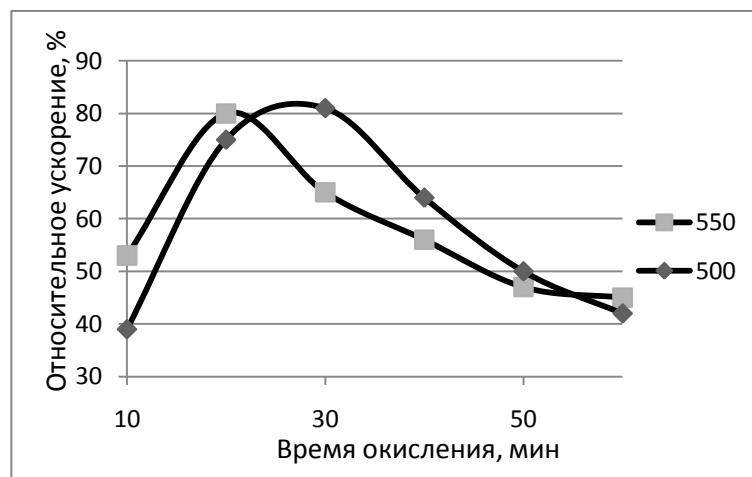




в)

**Рис. 7.4.** Относительный прирост толщины пленок в процессах оксидирования гетероструктур  $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$  (а),  $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$  (б),  $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$  (в) при различных температурах.

В случае процесса, протекающего по транзитному механизму, форма кривых относительного прироста толщины пленок проходит через максимум при небольших временах оксидирования и завершается спадом на развитом этапе процесса (рис. 7.5). Так, на кривых относительного прироста толщины пленок, формируемых оксидированием  $Co_3O_4/InP$ , на начальном этапе процесса (до 15 мин при  $T=550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) наблюдается резкий максимум (до 80 %), который на развитом этапе процесса сменяется значительным спадом до 35-40%, характерным для транзитного механизма оксидирования.

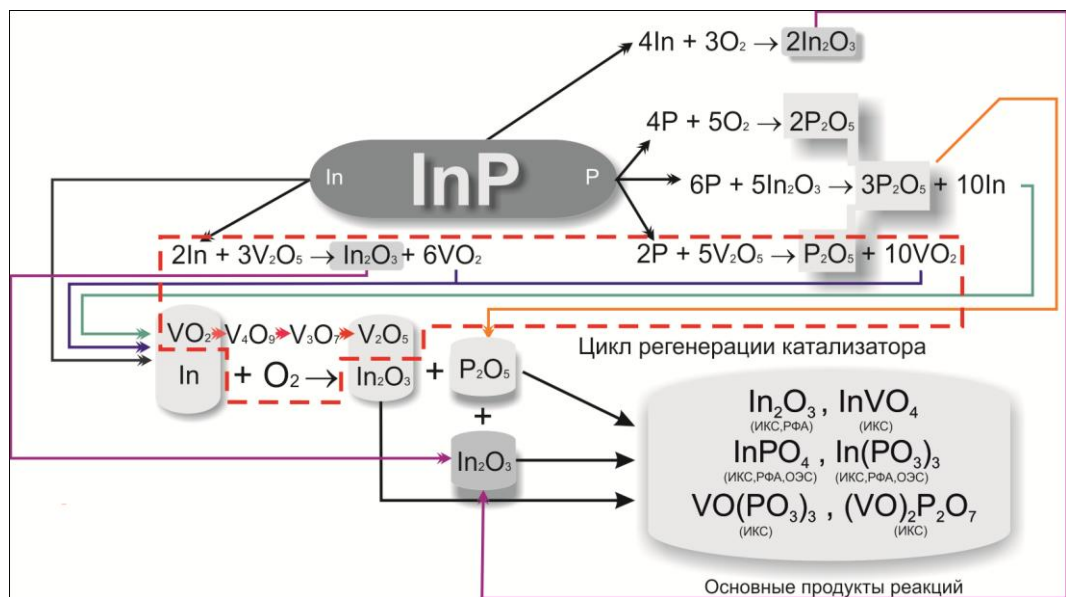


**Рис. 7.5.** Относительный прирост толщины пленок в процессах оксидирования гетероструктуры  $Co_3O_4/InP$  при различных температурах.

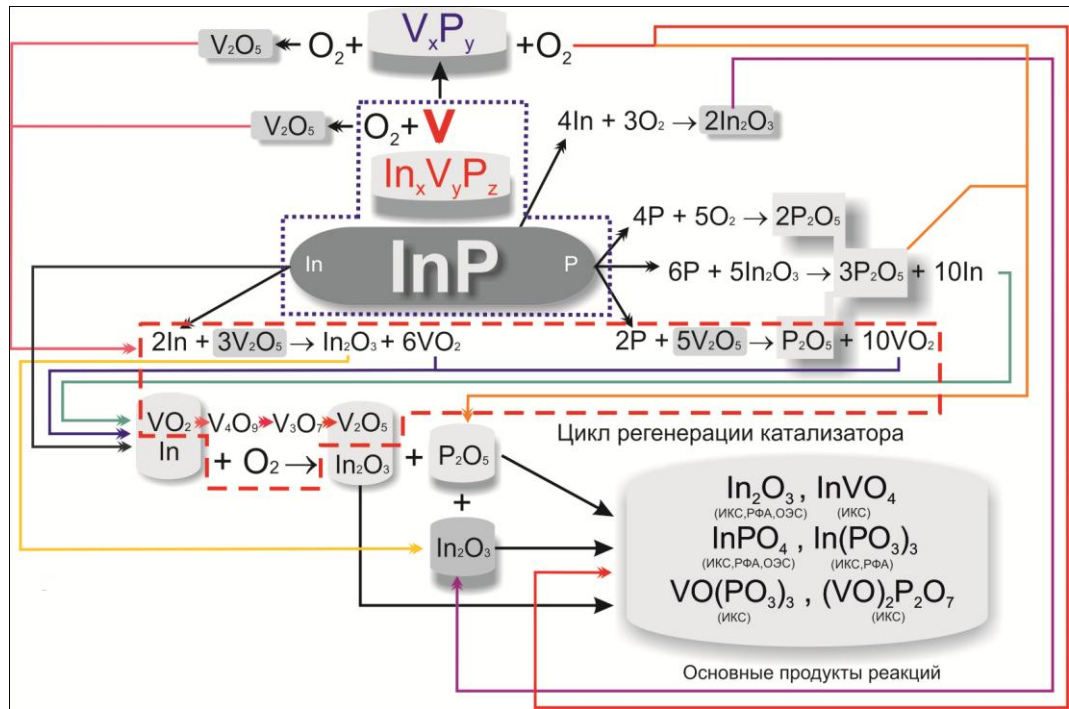
Это связано с расходом транзистора за счет протекания транзитных взаимодействий, связывания его в устойчивые соединения (фосфаты) и некоторой диф-

фузии выделившегося в ходе транзита металла в полупроводниковую подложку, и, соответственно, уменьшением хемостимулирующего эффекта с течением процесса.

Каталитический механизм действия  $V_2O_5$  в процессах оксидирования  $InP$  и  $GaAs$  подтверждает и практическая независимость кинетических параметров процессов (табл. 7.2) от природы подложки. При отсутствии негативного влияния переходной области  $Me_xA_y^{III}B_z^V$  на ГР металл/полупроводник проявляется универсальность используемого хемостимулятора как катализатора оксидирования бинарных полупроводников  $A^{III}B^V$ . Схема механизма оксидирования  $V_2O_5/A^{III}B^V$  с идентификацией стадий по конечному продукту на примере гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  представлена на рис. 7.6, а для гетероструктуры  $V/InP$  на примере – на рис. 7.7.



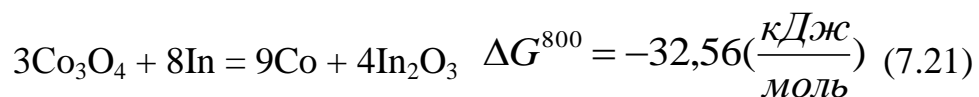
**Рис. 7.6.** Схема химических превращений при термооксидировании гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  с идентификацией стадий по конечному продукту.



**Рис. 7.7.** Схема химических превращений при термоокислении гетероструктуры V/InP с идентификацией стадий по конечному продукту.

Целый спектр фосфатов ( $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{VO}(\text{PO}_3)_3$ ,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), образующихся как за счет вторичных взаимодействий оксидов, так и в результате раскисления фосфидов (для V/InP), преобладающее содержание их в пленках (данные ИКС, УМРЭС) обуславливают улучшение электрофизических характеристик последних (удельное сопротивление достигает величины порядка  $4 \times 10^9$  Ом·см, см. табл. 4.13). Характерной особенностью пленок, сформированных окислением  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$  и V/InP, является наличие в них фосфатов ванадила (проявляется склонность ванадия к образованию «иловых» соединений) и ванадатов, которые, будучи изоструктурны фосфат-ионам, включаются в фосфатный каркас пленок, не ухудшая их электрофизические свойства.

С точки зрения кинетических характеристик интересен процесс окисления гетероструктуры  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  с низкими значениями ЭЭА на первом этапе и высокими – на втором (табл. 7.1). При окислении  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$  термодинамически процесс может протекать с аналогичным энергетическим выигрышем, что и окисление InP с нанесенным наноразмерным слоем  $\text{V}_2\text{O}_5$ :



Предпосылки проявления оксидом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  каталитической активности в процессе оксидирования  $\text{InP}$  выражаются в низкой ЭЭА (60 кДж/моль), но только на первом этапе оксидирования. В дальнейшем начинают преобладать затруднения различной природы, и, прежде всего, затруднённая перестройка кристаллической структуры при переходе  $\text{CoO}$  в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и обратно. Об этом свидетельствуют и зависимости относительного прироста толщины пленок, формируемых оксидированием  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ , от времени процесса (рис. 7.5).

Таким образом, каталитический механизм действия  $\text{V}_2\text{O}_5$  в процессах оксидирования фосфида индия и арсенида галлия обусловлен прежде всего химической природой ванадия и его пентаоксида, электронной конфигурацией d-металла и ковалентным типом химических связей ванадия с кислородом, способностью легко и обратимо переходить из степени окисления +5 в +4 (за счет неправильной структуры, несимметричного расположения ионов кислорода вокруг ионов металла, рыхлости в упаковке металл-кислородных полиэдров) [217, 222].

Доказательством каталитического механизма действия пентаоксида ванадия в процессах хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок является термооксидирование  $\text{InP}$  с наноразмерными островками  $\text{V}_2\text{O}_5$  на поверхности, протекающее на начальном этапе по каталитическому механизму (относительный прирост толщины пленок до 50-80 %). В данном случае островки  $\text{V}_2\text{O}_5$  представляют собой искусственно созданные, более активные, другой химической природы, центры топохимической реакции, подавляющие развитие процесса оксидирования на собственных активных центрах поверхности фосфида индия [367].

Согласно [217, 368, 369] стадийный окислительно-восстановительный механизм каталитического окисления при высоких температурах характерен для большинства реакций, где в качестве катализаторов выступают оксиды переходных металлов, поскольку скорости восстановления и реокисления катализатора

достаточно велики. При других условиях катализа, например, при изменении температуры, возможен переход от стадийного к ассоциативному механизму, когда происходит одновременное взаимодействие кислорода и окисляемого реагента [217, 369]. Установленное методами РФА, ИКС, РФЭС одновременное наличие в формирующихся в процессе оксидирования гетероструктур V/InP и  $V_2O_5/InP(GaAs)$  оксидов ванадия в степени окисления +5 и +4 является аргументом в пользу стадийного механизма оксидирования. Однако согласно классическим представлениям [278] каталитические реакции, при протекании которых образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в исходном реагенте (диссоциативный механизм), обладают высокими значениями энергии активации, хотя и меньшими по сравнению с некаталитической реакцией. Низкие значения энергии активации характерны для каталитических реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно частицы обоих реагентов и активный центр катализатора (синхронный механизм). Для гетероструктур V/InP и  $V_2O_5/InP(GaAs)$  жесткий метод создания (магнетронное распыление, электровзрыв проводника) «навязывает» формирование интерфейсных промежуточных комплексов катализатора  $V_2O_5$  с компонентами полупроводника уже в процессе синтеза, то есть ослабление связи In-P и начало формирования связей In-O и P-O осуществляются одновременно. С учетом низких значений ЭЭА процесса термооксидирования V/InP и  $V_2O_5/InP(GaAs)$  (табл. 7.1), неклассических объектов исследования (твердые реагент и катализатор, наноразмерное состояние катализатора) можно говорить о трансформации этих промежуточных комплексов по механизму ассоциативного замещения активированными формами кислорода.

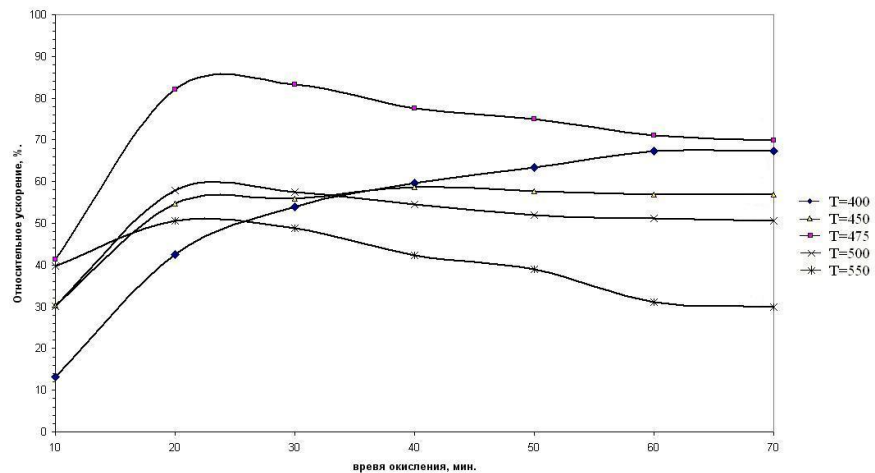
Одно из решающих доказательств каталитического действия  $V_2O_5$  в процессах термооксидирования  $A^{III}B^V$  выявлено при использовании в исследуемых процессах вместо индивидуального хемостимулятора композиции, содержащей хемостимулятор-катализатор и хемостимулятор-транзитор (в данном случае  $V_2O_5$  и PbO). При оксидировании гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  с различным составом сложного хемостимулятора ярко проявляется закономерная смена механизма хемостимулированного синтеза пленок с транзитного на каталитический с ростом

содержания  $V_2O_5$  в композиции оксидов [370, 371]. Из значений ЭЭА для разных составов композита (см. табл. 6.1) прослеживается динамика уменьшения этой величины с увеличением содержания оксида ванадия в нанесенной композиции к минимальному значению 32 кДж/моль для максимального содержания  $V_2O_5$ , равного 75 %, что подтверждает усиление каталитической составляющей хемостимулированного оксидирования полупроводника. Каталитический вклад  $V_2O_5$  сохраняется и при использовании композиции катализатор + транзитор, характеризующейся минимальным из исследуемых содержанием  $V_2O_5$  в 10 мол %. При этом ЭЭА процесса на первом этапе оксидирования  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (10 мол %  $V_2O_5$ ) снижается практически в два раза по сравнению с собственным оксидированием  $InP$ . Таким образом, при термооксидировании гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  реализуется концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок.

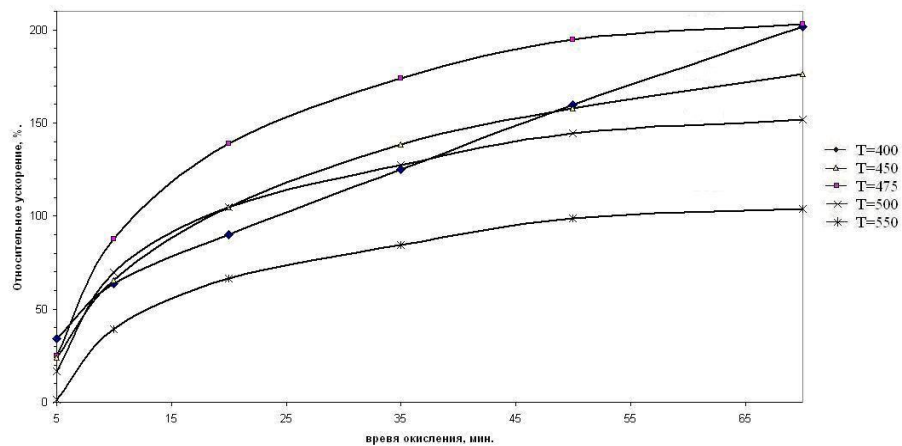
Использование композиции  $NiO+PbO$ , в которую также входит оксид d-элемента  $NiO$ , но, в отличие от  $V_2O_5$ , имеющий одну устойчивую степень окисления, реализует транзитный механизм термооксидирования полупроводника с высокими значениями ЭЭА в районе 200 кДж/моль [372]. При этом не прослеживается какой-либо закономерности изменения ЭЭА в зависимости от состава композиции оксидов (см. табл. 6.2)..

Характер кривых относительного прироста толщины пленок при оксидировании  $(V_2O_5+PbO)/InP$  также иллюстрирует тенденцию смены механизма процесса с транзитного на каталитический при нарастании концентрации  $V_2O_5$  в композите, то есть концентрационную зависимость характера процесса. Для гетероструктуры  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (10 мол. %  $V_2O_5$ ) эти кривые, особенно при низких температурах, проходят через максимум при небольших временах оксидирования, который сменяется спадом (рис. 7.8, а). Это характерный ход кривой относительного прироста толщины в случае процессов хемостимулированного синтеза пленок термооксидированием, осуществляющихся по транзитному механизму. Для  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (75 мол. %  $V_2O_5$ ) величины относительного прироста толщины пленок с развитием процесса во времени увеличиваются, выходя на плато при

больших временах оксидирования (рис. 7.8,б), что было характерно и для каталитического механизма оксидирования  $V_2O_5/InP$ . Значения прироста толщины пленок по сравнению с собственным оксидированием  $InP$  для композиций, содержащих более 40 мол %  $V_2O_5$ , при определенных температурно-временных режимах оксидирования даже превышают таковые для оксидирования гетероструктуры  $V_2O_5/InP$  (табл. 7.1), что объясняется облегчением диффузионных процессов в растущей пленке при включении в неё объемных атомов свинца и взаимным усилением хемостимулирующей активности оксидов ванадия и свинца.



а)

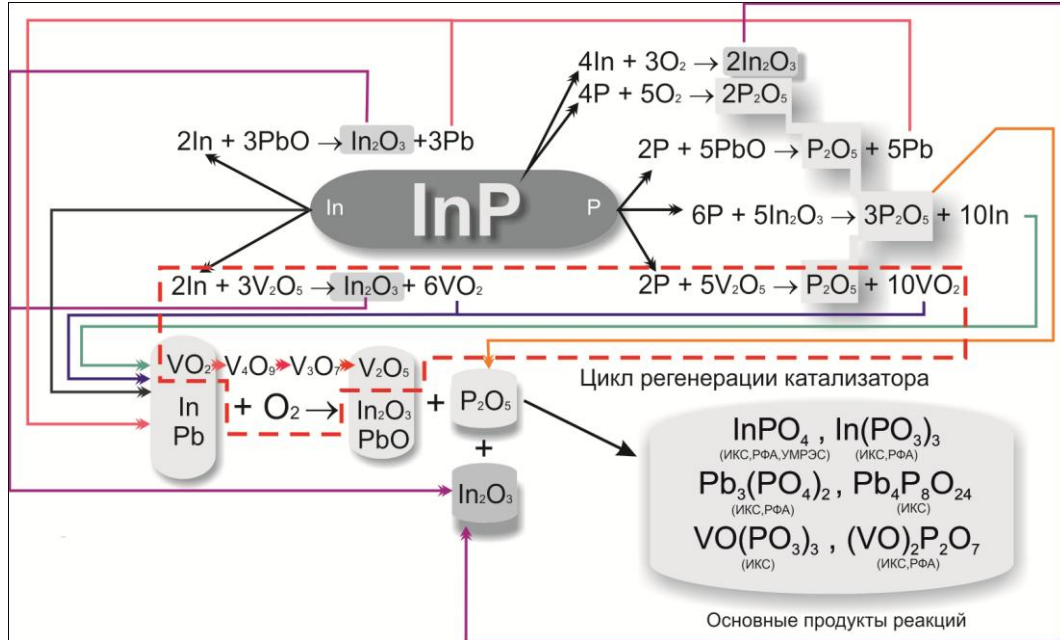


б)

**Рис. 7.8.** Относительный прирост толщины пленок в процессах оксидирования гетероструктур: а –  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (10 мол. %  $V_2O_5$ ); б –  $(V_2O_5+PbO)/InP$  (75 мол. %  $V_2O_5$ ) при различных температурах.

На схеме концентрационно-зависимого транзитно-каталитического механизма оксидирования гетероструктур  $(V_2O_5+PbO)/InP$  представлены идентифици-

рованные по конечному продукту химические стадии (рис.7.9), отражающие как взаимодействия оксида-катализатора, так и оксида-транзистора с индием и фосфором, цикл регенерации катализатора и образование продуктов вторичных взаимодействий.



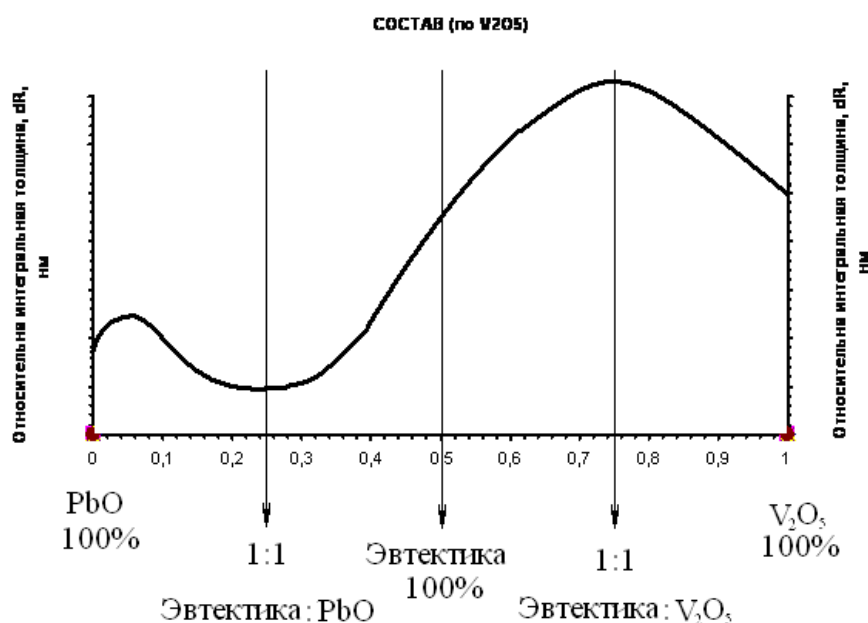
**Рис. 7.9.** Схема химических превращений при термоокислении гетероструктур  $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$  с идентификацией стадий по конечному продукту.

Таким образом, совокупность взаимосвязанных факторов, а именно – физико-химическая природа хемостимулятора, разновидность способа его введения в систему и характер метода нанесения на поверхность полупроводника, физико-химическая природа подложки – определяет механизм хемостимулированного термоокисления GaAs и InP, и, в конечном итоге, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок.

На примере окисления фосфида индия с композицией хемостимуляторов разного состава на поверхности ярко проявляется синергизм совместного воздействия оксидов, заключающийся в нелинейном увеличении скорости формирования пленок и значительном улучшении их целевых характеристик. При окислении гетероструктуры  $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{PbO})/\text{InP}$  обнаруживается взаимное усиление хемостимулирующего воздействия как катализатора, так и транзистора на термоок-



сидирование полупроводника по сравнению с индивидуальным действием, причиной которого могут являться различные механизмы воздействия индивидуальных хемостимуляторов (катализатор + транзистор), взаимодействие хемостимуляторов между собой с образованием новых продуктов в процессе оксидирования. Максимальное положительное отклонение относительной интегральной толщины пленок, сформированных оксидированием  $(V_2O_5+PbO)/InP$ , от аддитивности (принципа суперпозиции) наблюдается при максимальном содержании оксида ванадия в композиции 75 % и температуре  $475^\circ C$  (рис. 7.10). Исходя из диаграммы состояния оксидной системы  $PbO - V_2O_5$  [347] этот максимум нелинейного эффекта соответствует соотношению эвтектической смеси, плавящейся как раз при  $475^\circ C$ , и оксида ванадия 1:1 (75%  $V_2O_5$  в исходном композите).



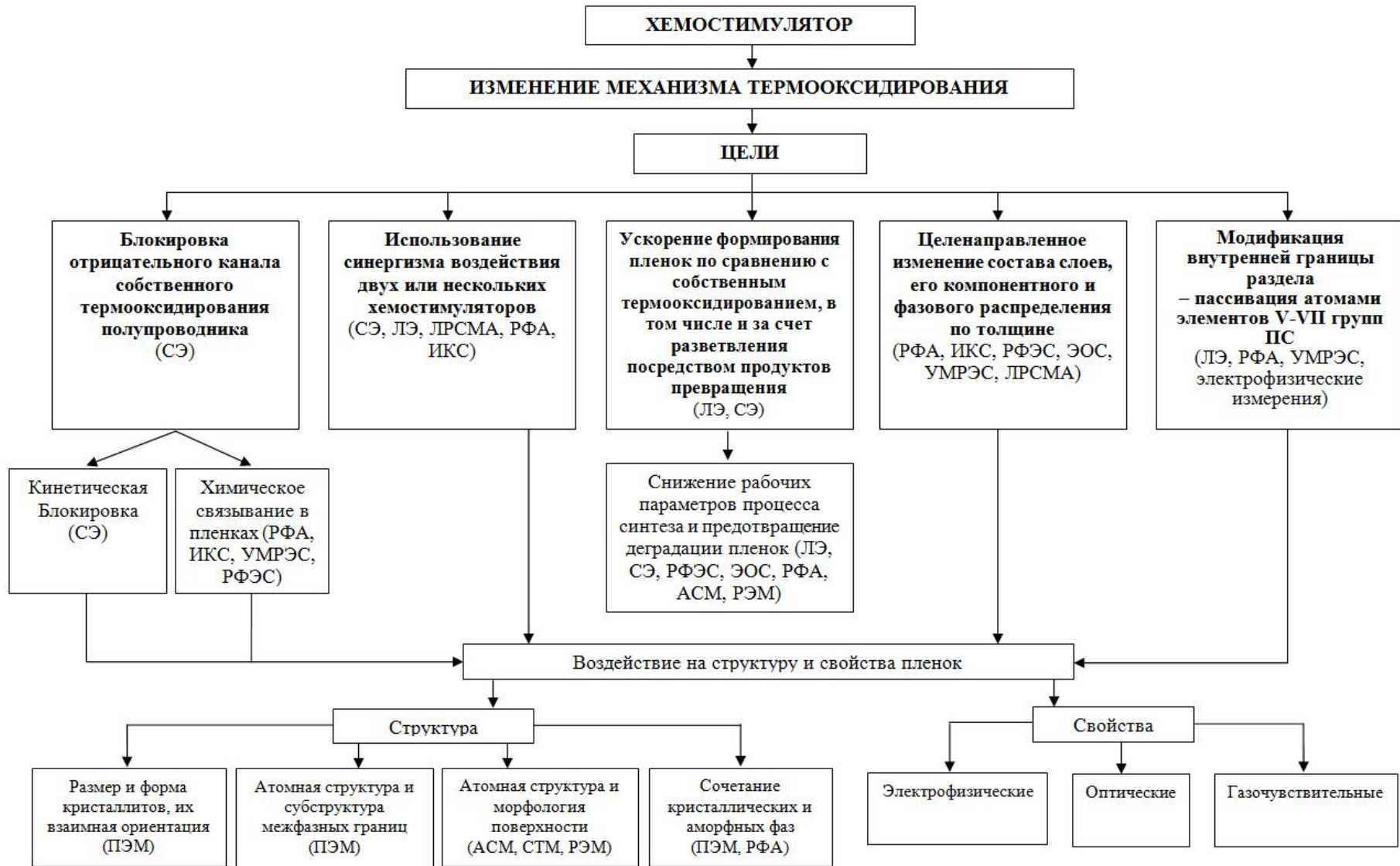
**Рис. 7.10.** Схематическое изображение зависимости относительной интегральной толщины пленки, сформированной оксидированием  $(V_2O_5+PbO)/InP$  при  $475^\circ C$ , от состава композиции оксидов.

В условиях синтеза образцов эвтектика может образовать квазижидкую фазу, что облегчает диффузионные процессы, а присутствие большого количества оксида ванадия приводит к заметной интенсификации оксидирования по каталитическому механизму (относительный прирост толщины пленок даже больше, чем в случае чистого  $V_2O_5$ ). Небольшое ослабление эффекта синергетического воздействия  $V_2O_5$  и  $PbO$  в общей тенденции его усиления с ростом содер-

жания  $V_2O_5$  в композиции, приходящееся на составы  $V_2O_5$  30-40 мол. % +  $PbO$  70-60 мол. %, связано с образованием ванадата свинца  $Pb_3(VO_4)_2$  в этой области составов (ИКС, РФА) и, следовательно, связыванием как катализатора, так и транзистора.

В целом хемостимулированное термоокисление полупроводников  $A^{III}B^V$  за счет изменения механизма процесса с собственного на транзитный, каталитический или концентрационно-зависимый транзитно-каталитический направлено на достижение следующих целей: 1) блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термоокислении  $A^{III}B^V$ ; 2) ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного окисления, в том числе и за счет разветвления посредством продуктов превращения хемостимулятора; 3) снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации гетероструктур; 4) целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки; 5) модификация внутренней границы раздела; 6) использование синергизма воздействия двух или нескольких хемостимуляторов на структуру и свойства формируемых пленок. Часто целью допирования функциональных пленок является направленность на изменение, как правило, улучшение, какого-либо одного конкретного параметра. В данном же случае воздействие хемостимуляторов носит многофункциональный характер, что выражается в изменении механизма термического окисления полупроводников, состава, структуры и свойств формируемых пленок.

Общая схема многофункционального воздействия хемостимуляторов на процессы формирования, состав, структуру и свойства термических оксидных пленок представлена на рис. 7.11.



**Рис. 7.11.** Функции хемостимулятора в процессах формирования наноразмерных термических оксидных пленок ступенчатым хемостимулированным синтезом.

Анализ результатов работы позволяет утверждать, что обоснованно подобранная совокупность факторов, определяющих механизм ступенчатого хемотримულიрованного синтеза и характеристики формируемых термооксидированием  $A^{III}B^V$  наноразмерных пленок, приводит к практической реализации заявленных целей (рис. 7.11). Доказательства многофункционального воздействия нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев хемотримულიаторов (d-металлов Ni, Co, V и их оксидов) на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок представлены в таблице 7.3.

Таблица 7.3

**Доказательства многофункционального воздействия нанесенных на поверхность GaAs и InP наноразмерных слоев d-металлов Ni, Co, V и их оксидов на процессы формирования, состав и свойства термических оксидных пленок**

<b>Достигнутые цели хемотримულიрованного оксидирования (по рис. 7.11)</b>	<b>Доказательства достижения целей</b>
1. Блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термооксидировании полупроводников	1. Ускоренное накопление в пленках оксидов компонентов $A^{III}$ и $B^V$ за счет транзита или катализа в сравнении с собственным оксидированием GaAs и InP (РФА, ИКС). 2. Содержание в пленках свободного индия, выделяющегося в результате негативной стадии собственного оксидирования, менее 0,5 % за счет кинетического блокирования и химического связывания (СЭ, ЭОС, РФА) 3. Отсутствие сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела пленка/GaAs в результате взаимодействия хемотримულიаторов с полупроводником (ЭОС, ЛЭ, СЭ).
2. Ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного оксидирования, в том числе и за счет разветвления посредством продуктов превращения	Относительный прирост толщины пленок по сравнению с собственным термооксидированием GaAs и InP до 50-80% для транзитного механизма оксидирования, до 110% – для каталитического; до 150-170% – для транзитно-каталитического (ЛЭ, СЭ)

<p>3. Снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации гетероструктур</p>	<p>1. Рост регулярных пленок на GaAs и InP при температурах (430-490 °С), когда не происходит заметного роста пленок при собственном оксидировании полупроводников (ЛЭ, СЭ, РЭМ).</p> <p>2. Снижение времени формирования пленок заданной толщины (ЛЭ, СЭ, РЭМ).</p>
<p>4. Целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки</p>	<p>1.Повышенная концентрация в пленках оксидов <math>V</math> по сравнению с собственным оксидированием GaAs и InP (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС).</p> <p>2. Ускоренное формирование тетраэдрической координации фосфора в сравнении с собственным оксидированием InP (УМРЭС, ЭОС)</p> <p>3. Значительное увеличение степени окисленности индия и минимальное содержание в пленках несвязанного индия (менее 0,5%) (РФА, ИКС, СЭ, ЭОС)</p> <p>4. Резкое понижение температуры начала протекания вторичных взаимодействий с образованием арсенатов (475 °С) и фосфатов (450 °С) при оксидировании гетероструктур Me(MeO)/GaAs(InP) (РФА, ИКС, УМРЭС).</p> <p>5.Повышенное содержание арсенатов и преобладающее содержание фосфатов и полифосфатов в пленках по сравнению с собственным оксидированием GaAs и InP (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС)</p>
<p>5. Использование синергизма воздействия двух или нескольких хемостимуляторов на процесс оксидирования, состав и свойства формируемых пленок</p>	<p>1.Значительно больший относительный прирост толщины пленок в сравнении с индивидуальными хемостимуляторами при одинаковой толщине нанесенных слоев (ЛЭ, СЭ, РЭМ).</p> <p>2.Интенсификация фосфатообразования по сравнению с индивидуальными хемостимуляторами и разнообразие спектра образующихся фосфатов (РФА, ИКС, УМРЭС).</p> <p>3. Полное связывание оксидов-транзисторов (PbO и NiO) на развитых этапах процесса в фосфаты и полифосфаты, что улучшает электрофизические характеристики пленок (РФА, ИКС, УМРЭС).</p>

Блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном оксидировании GaAs и InP, ускорение формирования пленок и снижение рабочих параметров процесса в сравнении с собственным оксидированием, целенаправленное изменение состава пленок (быстрое накопление в пленках оксидов компонентов  $A^{III}$  и  $B^V$ , большое увеличение степени окисленности компонентов полупроводника, интенсификация вторичных взаимодействий и повышенное содержание арсенатов, а для InP – преобладающее содержание фосфатов и полифосфатов в пленках) – все это в совокупности определяет структуру, а, следовательно, и спектр характеристик итогового продукта.

Таким образом, хемостимуляторы в процессах термооксидирования  $A^{III}B^V$  посредством изменения механизма процесса с собственного на транзитный, каталитический или концентрационно-зависимый транзитно-каталитический и достижения вышеперечисленных целей оказывают целенаправленное многофункциональное воздействие на структуру и свойства синтезируемых наноразмерных пленок.

Анализ результатов исследования морфологии поверхности свидетельствует о формировании в процессе хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок с высокой гладкостью на GaAs и InP. В случае гетероструктур Me/GaAs(InP) наиболее вероятный перепад высоты рельефа находится в интервале 60-30 нм, причем максимальное значение перепада высот больше на начальных стадиях оксидирования (до 10 мин), а с развитием процесса во времени значительно снижается. Это может быть результатом протекания стадии окисления металла до оксида. На развитых этапах процесса, когда преобладающими являются вторичные взаимодействия в пленках, перепад высоты рельефа уменьшается с одновременным значительным снижением шероховатости (находится в интервале 6-14 нм).

Морфология поверхности сформированных оксидированием MeO/GaAs(InP) пленок отражает структуры с низкой шероховатостью с латеральными размерами неоднородностей в интервале 200-300 нм. Максималь-

ный перепад высот рельефа таких пленок составляет 18-24 нм, значения среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости весьма малы по величине – 1,64 и 2,38 нм соответственно.

Исследование ряда оптических характеристик формируемых в процессе хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок на InP позволяет сделать определенные выводы. Показатель поглощения  $k$  для собственного оксида на InP достигает значения 0,3, что связано с самим механизмом термоокисления полупроводника и появлением неокисленного индия в пленках за счет реализации отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления. При этом объемное содержание индия в собственном оксиде, определенное методом спектральной эллипсометрии с использованием модели гетерогенной среды составляет порядка 8% [339], что коррелирует с результатами электрофизических измерений, показывающих наличие омической проводимости таких пленок.

Жесткий же метод магнетронного нанесения хемостимуляторов на поверхность  $A^{III}B^V$  способствует формированию хемостимулированным синтезом слабопоглощающих в диапазоне длин волн 420-900  $\text{см}^{-1}$  наноразмерных пленок, для которых зависимости  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  в длинноволновой области имеют классическую для диэлектриков дисперсию. Очень малое поглощение – например, для образца  $V_2O_5/\text{InP}$ , окисленного в режиме 500°C, 60 мин, равное 0,02 – согласно модели гетерогенной среды интерпретируется включениями индия на уровне до 0,5%. Необходимо подчеркнуть, что использование композиции  $V_2O_5+\text{PbO}$ , магнетронно нанесенной на поверхность InP, вместо индивидуального хемостимулятора  $V_2O_5$  также приводит к выраженному кинетическому и химическому блокированию диффузии неокисленного индия и формированию слабопоглощающих наноразмерных пленок [373]. Даже в случае формирования пленок с полупроводниковыми целевыми характеристиками необходимо добиваться блокирования диффузии индия, поскольку в противном случае для синтезируемых образцов будет характерна омическая проводимость.

Электрофизические характеристики формируемых ступенчатым хеомстимулированным синтезом на InP и GaAs пленок однозначно превышают таковые для собственных оксидов на этих полупроводниках: величина удельного сопротивления находится в интервале  $10^8$ - $10^9$  Ом•см. Значение электрической прочности максимально для пленок, являющихся итоговым продуктом оксидирования полупроводников по каталитическому либо транзитно-каталитическому механизму, и превышает  $10^6$  В/см.

Таким образом, многофакторность хеомстимулированного синтеза с обоснованным выбором сочетания физико-химической природы хеомстимулятора, способа его введения в систему и метода нанесения на поверхность, природы полупроводниковой подложки позволяет целенаправленно изменять механизм термооксидирования GaAs и InP, и за счет достижения вышеназванных целей многофункционально воздействовать на структуру и свойства формируемых наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок.



## ВЫВОДЫ

1. Нанесенные на поверхность GaAs и InP наноразмерные слои d-металлов Ni, Co, V и их оксидов, изменяя механизм процесса термооксидирования полупроводников с собственного на транзитный, каталитический или концентрационно-зависимый транзитно-каталитический, оказывают целенаправленное многофункциональное воздействие на состав и свойства итогового продукта.

2. Совокупность иерархически взаимосвязанных факторов: физико-химическая природа хемостимулятора, способ его введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, физико-химическая природа подложки – определяет выбор пути ступенчатого хемостимулированного синтеза, состав, структуру и свойства формируемых наноразмерных оксидных пленок.

3. Химические свойства V и  $V_2O_5$ , способ введения в систему и энергия частиц осаждаемого слоя реализуют термооксидирование V/InP и  $V_2O_5$ /InP (GaAs) по каталитическому механизму, что доказывается резким снижением ЭЭА и ее независимостью от толщины слоя катализатора (ЛЭ, СЭ); регенерацией катализатора (РФА, ИКС, ЭОС); большим (до 110%) приростом относительной толщины пленок и динамикой ее изменения во времени (ЛЭ, СЭ), каталитической активностью искусственно созданных активных центров  $V_2O_5$  (РФА, РФЭС, РЭМ, АСМ).

4. Физико-химическая природа хемостимуляторов, метод нанесения на поверхность полупроводника, природа полупроводниковых подложек в совокупности определяют транзитный механизм термооксидирования Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP и концентрационно-зависимый транзитно-каталитический механизм процесса оксидирования  $V_2O_5$ +PbO)/InP (ЛЭ, СЭ, РФА, ИКС, УМРЭС, ЭОС) с проявляющимся синергизмом совместного воздействия композиции оксидов (ЛЭ, СЭ, РФА, ИКС).

5. Присутствие высокоэнергетических частиц металлов при магнетронном методе нанесения слоев Ni и Co на поверхность GaAs в сравнении с их вакуумно-термическим испарением (при неизменности транзитного механизма оксидирования Ni(Co)/GaAs) увеличивает интенсивность химических взаимодействий на формирующейся границе раздела (РФА), стабилизирует нехарактерную для Ni и Co в условиях эксперимента степень окисления +3 в виде Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (РФА, ИКС), приводит к более быстрому накоплению оксидов галлия и мышьяка (РФА, ИКС, УМРЭС) и образованию арсенатов посредством вторичных взаимодействий.

6. Разработанные схемы механизмов термооксидирования гетероструктур (транзитный – для Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs, NiO(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/InP (GaAs), (NiO+PbO)/InP, каталитический – для V/InP и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/InP (GaAs), транзитно-каталитический – для (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+PbO)/InP) отражают идентифицированные по конечному продукту (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС, ЭОС, СЭ) стадии формирования пленок сложного состава с учетом различного характера взаимодействий хемостимуляторов с компонентами полупроводников.

7. Эффективное кинетическое и химическое блокирование отрицательного канала связи между стадиями собственного термооксидирования InP и GaAs посредством хемостимулятора предотвращает диффузию неокисленного индия в пленки (0,3-0,5 % In против 17% для собственного оксида), сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела (в 2-5 раз возрастает содержание As в виде As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, [AsO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>) и обеспечивает формирование наноразмерных слабопоглощающих (k=0,02-0,06) пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками (электрическая прочность до  $7 \times 10^6$  В/см).

**СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ**

АСМ — атомно-силовая микроскопия

ИКС — инфракрасная спектроскопия

ЛРСМА — локальный рентгеноспектральный микроанализ

МЛЭ — молекулярно-лучевая эпитаксия

МОСVD — химическое осаждение из паров металлоорганических соединений

ОЭС — Оже-электронная спектроскопия

ПИ — потенциал ионизации

РФА — рентгенофазовый анализ, рентгеновская дифракция

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ — растровая электронная микроскопия

СЗМ — сканирующая зондовая микроскопия

СТМ — сканирующая туннельная микроскопия

УМРЭС — ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия

ЭЭА — эффективная энергия активации

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oxidized In-containing III-V (100) surfaces: Formation of crystalline oxide films and semiconductor-oxide interfaces / M.P.J. Punkkinen [et al.] // Physical review B. – 2011. – № 83. – P. 195329-1-195329-6.
2. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И.А. Случинская. – М.: Мир, 2002. – 376 с.
3. Пасынков В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб: Лань, 2001. – 368 с.
4. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянц. – Т. 2: Даф-Мед. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
5. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / под ред. А.Л. Асеева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 368 с.
6. Исмаилов И. Некоторые характеристики монокристаллических и пористых кристаллов кремния, арсенида галлия и фосфида индия / И. Исмаилов, М. Содиков, С. Шарипов // Известия Академии наук республики Таджикистан отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2012. – №1 (146). – С. 53.
7. Болховитянов Ю.Б. Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок / Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178, №5. – С. 459-480.
8. Сычикова Я.А. Наноразмерные структуры на поверхности фосфида индия / Я.А. Сычикова. – LAP Lambert Academic Publishing, 2014. – 127 с.
9. Engström O. The MOS System / O. Engström. – Cambridge University Press, 2014. – 216 p.
10. Aderstedt E. High-gain MOS tunnel emitter transistors / E. Aderstedt, I. Medugorac, P. Lundgren // Sol. St. Electron. – 2002. – V.46 (4). – P. 497-500.
11. Oktyabrsky S. Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs / S. Oktyabrsky, P. Ye. – Springer Science LCC, 2013. – 447 p.

12. Чистохин И.Б. СВЧ-фотодетекторы для аналоговой оптоволоконной связи / И.Б. Чистохин, К.С. Журавлев // Успехи прикладной физики. – 2015. – Т.3, № 1. – С. 85-94.
13. Li Semiconductor Physical Electronics / Li, S. Sheng. – Second Edition. – Springer-Verlag New York, 2006. – 708 с.
14. Arbiol J. Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications / J. Arbiol, Q. Xiong. – Elsevier Ltd, 2015. – 554 p.
15. Transient conduction in multielectric silicon–oxide–nitride–oxide semiconductor structures / H. Bachhofer [et al.] // J. Appl. Phys. – 2011. – № 89 (5). – P. 2791-2800.
16. Ahmad S.R. Laser Ignition of Energetic Materials / S.R. Ahmad, M. Cartwright. – John Wiley & Sons Ltd, 2015. – 425 p.
17. Ünlü H. Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices / H. Ünlü, N.J.M. Horing, J. Dabowski. – Springer Science LCC, 2015. – 674 p.
18. Временной дрейф параметров границы раздела фосфид индия – двуокись кремния / Л.С. Берман [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22, № 2. – С. 65-69.
19. Thermal oxides of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  and  $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$  / D. Pulver [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2001. – V. 19. – P. 207-214.
20. Исследование собственных оксидов InP / Е.Д. Белякова [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1992. – № 7. – С. 88-93.
21. Lile D.L. Technologies for Optoelectronics / D.L. Lile // SPIE. – 1987. – V. 869. – P. 107.
22. Improved electronic properties of GaAs surfaces stabilized with phosphorous / P. Viktorovitch [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 58. – P. 2387-2389.
23. Kasu M. Anisotropic surface morphology of GaAs (001) surfaces passivated with nitrogen radicals / M. Kasu, T. Makimoto, N. Kobayashi // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 68. – P. 955.

24. Reaction of  $I_2$  with the (001) surfaces of GaAs, InAs, and InSb. I. Chemical interaction with the substrate / P.R. Varekamp [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 2101.
25. Low Dit, thermodynamically stable  $Ga_2O_3$ -GaAs interfaces: fabrication, characterization, and modeling / M. Passlack [et al.] // *IEEE Trans. Electron. Dev.* – 1997. – V. 44. – P. 214-225.
26. Photoemission study of the band bending and chemistry of sodium sulfide on GaAs (100) / C.J. Spindt [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1989. – V. 7. – P. 2466.
27. Synchrotron radiation photoemission analysis for  $(NH_4)_2S_x$ -treated GaAs / H. Sugahara [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 1991. – V. 69. – P. 4349.
28. Bessolov V.N. Sulfidization of GaAs in alcoholic solutions: a method having an impact on efficiency and stability of passivation / V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev // *Materials Science and Engineering B.* – 1997. – V. 44, № 1-3. – P. 376.
29. Sato K. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Characteristics of  $Na_2S$ -Passivated GaAs Surface: Comparison with  $(NH_4)_2S_x$ -Passivation / K. Sato, M. Sakata, H. Ikoma // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1993. – V. 32, № 8. – P. 3354.
30. Sakata M. Electrical Characteristics and Surface Chemistry of  $P_2S_5$ -Passivated GaAs / M. Sakata, H. Ikoma // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1994. – V. 33, № 7A. – P. 3813.
31. In situ x-ray photoelectron spectroscopic study of remote plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride on sulfide passivated InP / W.M. Lau [et al.] // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1990. – V. 8. – P. 848.
32. The Sulfur-passivated InP Surface / C. S. Sundararaman [et al.] // *Canadian Journal of Physics.* – 1991. – V. 69, № 3-4. – P. 329.
33. Lau W.M. Controlling surface band-bending of InP with polysulfide treatments / W.M. Lau, R.W.M. Kwok, S. Ingrey // *Surface Science.* – 1992. – V. 271, № 3. – P. 579.

34. Low-energy photoelectron diffraction study of epitaxial Sb monolayers on GaAs (110) / T. Chasse [et al.] // *Surface Science*. – 1995. – V. 331-333. – P. 564.
35.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}(x)$ -treated InP (001) studied by high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy / Y. Fukuda [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – V. 76, № 5. – P. 3059.
36. Surface passivation of GaAs using ArF excimer laser in a  $\text{H}_2\text{S}$  gas ambient / N. Yoshida [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V. 63. – P. 3035.
37. The passivation of gallium arsenide surfaces with atomic sulfur / G.Y. Gu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 72. – P. 762.
38. Nelson A. J. Soft X-ray Photoemission Characterization of the  $\text{H}_2\text{S}$  Exposed Surface of p-InP / A.J. Nelson, S. Frigo, R. Rosenberg // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 71, № 2. – P. 6086.
39. Nelson A.J. The  $\text{H}_2\text{S}$  Plasma Exposed Surface of InP: A Photoemission Investigation / A. J. Nelson, S. Frigo, R. Rosenberg // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1993. – V. 11. – P. 1022.
40. Kwok R.W.M. X-ray photoelectron spectroscopy study on InP treated by sulfur containing compounds / R.W.M. Kwok, W.M. Lau // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1992. – V. 10, № 4. – P. 2515.
41. Photoelectron core-level spectroscopy and scanning-tunneling-microscopy study of the sulfur-treated GaAs (100) surface / P. Moriarty [et al.] // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50, № 19. – P. 14237.
42. Oxidation of Sulfur-Treated GaAs Surfaces Studied by Photoluminescence and Photoelectron Spectroscopy / M. Oshima [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 32. – P. 518.
43. Passivation of GaAs (100) using selenium sulfide / B.A. Kuruvilla [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 73. – P. 4384.
44. Schwartz G.P. The In-P-O phase diagram: construction and applications / G.P. Schwartz, W.A. Sunder, J.E. Griffiths // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1982. – V. 129, № 6. – P. 1361-1367.

45. Hollinger G. On the nature of oxides on InP surfaces / G. Hollinger, E. Bergibnat, J. Joseph // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1985. – V. 3. – P. 2082.
46. Yamaguchi M. Thermal oxidation of InP and properties of oxide films / M. Yamaguchi, K. Ando // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – V. 51, № 9. – P. 5007-5012.
47. GaAs oxidation and the Ga–As–O equilibrium phase diagram / C.D. Thurmond [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – V. 127, № 6. – P. 1366-1371.
48. Oxide-substrate and oxide-oxide chemical reactions in thermally annealed anodic films on GaSb, GaAs and GaP / G.P. Schwarz [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1980. – V. 127, № 11. – P. 2483-2499.
49. Hollinger G. Oxides on GaAs and InAs surfaces: An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers / G. Hollinger, R. Skheyta–Kabbani, M. Gendry // *Physical review B*. – 1994. – V.49. – P. 11159-11167.
50. Берченко Н.Н. Химия: границы раздела сложный полупроводник - собственный диэлектрик / Н.Н. Берченко, Ю.В. Медведев // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63, № 8. – С. 655-672.
51. Monch W. On the oxidation of III–V compound semiconductors / W. Monch // *Surface Science*. – V. 168. – P. 577.
52. Bertness K.A. Growth structure of chemisorbed oxygen on GaAs (110) and InP (110) surfaces / K.A. Bertness, J.-J. Yeh, D. J. Friedman // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38. – P. 5406.
53. Hughes G. O1s studies of the oxidation of InP (110) and GaAs (110) surfaces / G. Hughes, R. Ludeke // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1986. – V. 4. – P. 1109.
54. Wilmsen C.W. Oxide layers on III—V compound semiconductors / C.W. Wilmsen // *Thin Solid Films*. – 1976. – V. 30, № 1-2-3. – P. 105-117.



55. Wilmsen C.W. Initial oxidation and oxide/semiconductor interface formation on GaAs / C.W. Wilmsen, R.W. Ku, K.M. Ceib // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1979. – V. 16, № 5. – P. 1434-1438.
56. Миттова И.Я. Многоканальные реакции при хемостимулированном окислении полупроводников – транзит, сопряжение, катализ / И.Я. Миттова // *Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология*. – 2000. – № 2. – С. 5-12.
57. Lacuesta T.D. The InP surface and its native oxide / T.D. Lacuesta. – Perth: Murdoch University, 1991. – 210 p.
58. Wager J.F. Thermal oxidation of InP / J.F. Wager, C.W. Wilmsen // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – V. 51, № 1. – P. 812-814.
59. The advanced unified defect model for Schottky barrier formation / W.E. Spicer [et al.] // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1988. – V. 6, № 4. – P. 1245-1251.
60. Role of excess As in low-temperature-grown GaAs / A.C. Warren [et al.] // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – P. 4617.
61. Unified Mechanism for Schottky-Barrier Formation and III-V Oxide Interface States / W. E. Spicer [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 44. – P. 420.
62. Wilmsen C.W. The Chemical Composition and Formation of Thermal and Anodic Oxides/III-V Compound Semiconductor Interfaces: a Critical Review / C.W. Wilmsen // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1981. – № 19. – P. 279.
63. Смирнова Т.П. Фазовый состав и структура пленок собственного оксида на GaAs / Т.П. Смирнова, Н.Ф. Захарчук, В.И. Белый // *Неорган. Материалы*. – 1990. – Т. 26, № 3. – С. 492-499.
64. Sands T. Ni, Pd and Pt on GaAs: A comparative study of interfacial structures, compositions and reacted film morphologies / T. Sands, J. Washburn, R. Gronsky // *Mater. Letters*. – 1985. – №3. P. – 247.
65. Oxidation properties of GaAs (110) surfaces / P. Pianetta [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – № 37. – P. 1166-1169.

66. Local atomic electronic structure of oxide / GaAs and SiO<sub>2</sub> / Si interfaces using high-resolution XPS / F.I. Grunthaner [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 1979. – V. 16, № 5. – P. 1443-1453.
67. Фазовый состав и структура собственных оксидных слоев на полупроводниках A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> / Т.П. Свиридова [и др.] // Новые материалы электронной техники: сб. науч. тр. / Сибирское отделение. Наука. Новосибирск. – 1990. – С. 62-84.
68. Oxide layers on GaAs prepared by thermal, anodic and plasma oxidation: in depth profiles and annealing effects / K. Watanabe [et al.] // Thin Solid Films. – 1979. – V. 56. – P. 63-73.
69. Graham M.J. Characterization and growth of oxide films / M.J. Graham, R.J. Hussey // Corrosion Science. – 2002. – V. 44. – P. 319-330.
70. Nature and growth of anodic and thermal oxides on GaAs and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As / P. Schmuki [et al.] // Corrosion Science. – 1999. – V. 41. – P. 1467-1474.
71. Термическое окисление в технологии ИС на GaAs / И.А. Ахинько [и др.] // Микроэлектроника. – 1996. – Т. 25. – С. 153-157.
72. Characterization of oxide layers on GaAs substrates / D.A. Allwood [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – V. 364. – P. 33-39.
73. GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum / A. Guillen-Cervantes [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – V. 373. – P. 159-163.
74. Passeggi Jr. M.C.G. Auger electron spectroscopy analysis of the first stages of thermally stimulated oxidation of GaAs (100) / M.C.G. Passeggi Jr., I. Vaquila, J. Ferron // Applied Surface Science. – 1998. – V. 133. – P. 65-72.
75. Composition and growth of anodic and thermal oxides on InP and GaAs / A. Pakes [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2002. – V. 34. – P. 481-484.
76. Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия / И.Я. Миттова [и др.] // Неорг. материалы. – 1991. – Т. 27, № 10. – С. 2047-2051.
77. Comparison of low-temperature oxides on polycrystalline InP by AES, SIMS and XPS / L.L. Kazmerski [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 1980. – V. 17, № 5. – P.1061-1066.

78. High-pressure thermal oxidation of InP in steam / R.G. Gann [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 63, № 2. – P. 506-509.
79. Yamaguchi M. Thermal oxidation of InP and properties of oxide films / M. Yamaguchi, K. Ando // *J. Appl. Phys.* – 1980. – V. 51, № 9. – P. 5007-5012.
80. Торхов Н.А. Формирование структуры собственного оксида на поверхности n-GaAs при естественном окислении на воздухе / Н.А. Торхов // *Физика и техника полупроводников.* – 2003. – Т. 37, № 10. – С. 1205-1213.
81. Томашпольский Ю.Я. Наномасштабные особенности термостимулированной автосегрегации на поверхности ковалентных кристаллов: арсенид галлия / Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская, Г.А. Григорьева // *Поверхность.* – 2013. – № 9. – С. 95.
82. Емельянов А.В. Принцип объемно-структурного соответствия в применении к структуре атомарно-чистых поверхностей и адсорбированных слоев / А.В. Емельянов, С.М. Портнов // *Поверхность.* – 1995. – № 9. – С. 65-70.
83. Хабибулин, И.М. Исследование начальных стадий формирования межфазных границ раздела  $A^3B^5$ -оксид: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / И.М. Хабибулин. – Ставрополь: СевКавГТУ, 1999. – 110 с.
84. Исследование взаимодействия кислорода с поверхностью (110)  $A^3B^5$  / Д.С. Исаков [и др.] // *Вестник Северо-Кавказского федерального университета.* – 2010. – № 2. – С. 40-45.
85. Новиков В.А. Формирование нанокристаллов собственного оксида на поверхности GaSe, стимулированное лазерным облучением / В.А. Новиков, С.Ю. Саркисов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2016. – № 7. – С. 69-73.
86. Фоточувствительность гетеропереходов, полученных термическим окислением InP / Ю.А. Николаев [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2007. – Т. 33, № 7. – С. 87-94.
87. Миттова И.Я. Термическое окисление арсенида галлия в “беспримесной” и примесной атмосферах / И.Я. Миттова // *Неорг. материалы.* – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 917-927.

88. InP (110) oxidation with O<sub>2</sub>, NO, and N<sub>2</sub>O at 20 K: Temperature and photon-energy dependencies / St.G. Anderson [et al.] // *Physical review B*. – 1991. – V. 43, № 12. – P. 9621-9625.
89. Photoinduced oxidation of InP (110) with condensed O<sub>2</sub> at 25 K / Y. Chen [et al.] // *Physical review B*. – 1991. – V. 44, № 4. – P. 1699-1706.
90. Влияние предварительной импульсной магнитной обработки кристаллов фосфида индия на кинетику их окисления / М.Н. Левин [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31, № 17. – С. 89-94.
91. Окисление кристаллов фосфида индия с предварительной магнитной обработкой / Г.В. Семенова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2005. – Т. 7, № 2. – С. 150-153.
92. Смирнова Т.П. О состояниях элемента V группы на поверхности A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> / Т.П. Смирнова, В.И. Белый, Н.Ф.Захарчук // *Поверхность*. – 1984. – Т. 2. – С. 94-99.
93. Hasegawa H. Anodic Oxidation of GaAs in Mixed Solutions of Glycol and Water / H. Hasegawa, H.L. Hartnagel // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. – V. 123 (5). – P. 713-723.
94. Composition of anodic oxides grown on InP / M. Salvi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1982. – V. 87, № 1. – P. 13.
95. Besland M.P. In-situ studies of the anodic oxidation of indium phosphide / M. P. Besland, Y. Robach, J. Joseph // *J. Electrochem.* – 1993. – V. 140. – P. 104.
96. Анодные пленки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в МДП-структурах на основе арсенида галлия / В.М. Калыгина [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2012. – Т. 55, № 8/2. – С. 71-74.
97. Пленки оксида галлия, полученные методом термического напыления / В. М. Калыгина [и др.] // *Физика и техника полупроводников*, – 2013. – Т. 47, № 5. – С. 508-603.
98. Стабильность электрических характеристик МОП-структур на основе оксида галлия / В.М. Калыгина [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т. 59, № 6. – С. 3-6.

99. Исследование режимов формирования оксидных наноразмерных структур арсенида галлия методом локального анодного окисления / О.А. Агеев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2012. – Т. 94, № 2. – С. 43-50.
100. Мокроусов Г.М. Формирование поверхностного и приповерхностного слоев на полупроводниках типа  $A^{III}B^V$  / Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313, № 3. – С. 25-30.
101. Lockwood D.J. Raman Spectroscopy of Oxides of GaAs Formed in Solution / D. J. Lockwood // Journal of Solution Chemistry. – 2000. – V. 29, № 10. – P. 1027-1038.
102. Brozel M.R. Properties of Gallium Arsenide / M. R. Brozel, G. E. Stillman // Institution of Electrical Engineers. – 1996. – P. 1010.
103. An Analysis of Oxide Films on GaAs by X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Y. Mizokawa [et al.] // Oyobuturi Journal. – 1982. – V. 51, № 7. – P. 831.
104. Chang C.C. Plasma-grown oxide on GaAs / C.C. Chang, R.P.H. Chang, S.P. Murarka // Journal of the Electrochemical Society. – 1978. – V. 125, № 3. – P. 481.
105. Chang R.P.H. Some properties of plasma-grown GaAs oxides Original Research Article / R.P.H. Chang // Thin Solid Films. – 1979. – V. 56, № 1–2. – P. 89-106.
106. Исследование собственных оксидов InP / Е.Д. Белякова [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1992. – № 7. – С. 88-93.
107. Микушкин В.М. Безэталонный РФЭС способ определения химического состава многофазных веществ и его применение в исследовании нанопленок плазменного оксида InP / В.М. Микушкин, С.Е. Сысоев, Ю.С. Гордеев // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 10. – С. 1770-1775.
108. Quagliano Lucia G. Detection of  $As_2O_3$  arsenic oxide on GaAs surface by Raman scattering / Lucia G. Quagliano // Applied Surface Science. – 2000. – V. 153. – P. 240-244.

109. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / под ред. Л. Ченга, К. Плога. – Москва: Мир, 1989. – 584 с.
110. Эпитаксиальный рост, электронные свойства и фотокатодные применения напряжённых псевдоморфных слоев InGaAsP/GaAs / В.Л. Альперович [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т.35, № 9. – С. 1102-1110.
111. Erbil K. Fundamental aspects of MOCVD / K. Erbil, Y. Kim, Y.H. Han // J. Electron. Mater. – 1994. – V. 23, № 7. – P. 40-45.
112. Schomburg W.K. Introduction to Microsystem Design (RWTHedition) / W.K. Schomburg // Springer. – 2011. – 343 p.
113. Moorthy S.B.K. Thin Film Structures in Energy Applications / S.B.K. Moorthy // Springer. – 2015. – 292 p.
114. Surface morphology of InP thin films grown on InP(001) by solid source molecular beam epitaxy / H.J. Parry [et. al.] // Sci. Technol. – 2002. – V. 17. – P. 1209-1212.
115. Миттова И.Я. Химия процессов целенаправленного создания функциональных диэлектрических слоев на полупроводниках при их примесном термоокислении / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 9. – С. 1898-1919.
116. Mittova I.Ya. Catalytic effect of vanadium (V) oxide on the thermal oxidation of GaAs and InP / I.Ya. Mittova, V.R. Pshestanchik // Doklady Chemical Technology. – 1991. – V. 318, № 1. – P. 139-143.
117. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films / M. Benmoussa [et al.] // Thin Solid Films. – 1995. – V. 265, № 1-2. – P. 22-28.
118. Орешкин В.В. Применение электрического взрыва проволочек для получения наноразмерных порошков / В.В. Орешкин, В.С. Седой, Л.И. Чемезова // Прикладная физика. – 2001. – № 3. – С. 94-102.

119. Синтез пленок диоксида ванадия модифицированным золь–гель–методом / Д.А. Виниченко [и др.] // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 330-335.
120. Миттова И.Я. Термическое окисление фосфида индия в присутствии хлорида свинца (II) / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, Г.В. Борзакова // Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2480-2483.
121. Миттова И.Я. Формирование оксидных слоев на InP в присутствии  $\text{BiCl}_3$  / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, Н.Н. Макеева // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 36, № 12. – С. 3072-3076.
122. Ускоренное термическое окисление фосфида индия в присутствии  $\text{VOCl}_2$  / И. Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 7. – С. 1360-1364.
123. Формирование термических оксидных слоев на InP в присутствии  $\text{SbCl}_3$  в газовой фазе / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. 603-606.
124. Влияние  $\text{VOCl}_2$  на формирование термических оксидных слоев на GaAs / И. Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 6. – С. 774-777.
125. Термическое окисление GaAs при введении  $\text{ZrOCl}_2$  в газовую фазу / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 612-615.
126. Миттова И.Я. Воздействие  $\text{WCl}_6$  на процесс формирования термических оксидных слоев на GaAs / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, В.В. Свиридова // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 73, № 5. – С. 608-611.
127. Воздействие  $\text{ZrOCl}_2$  на термическое окисление InP/ И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 30, № 7. – С. 1218-1221.
128. Миттова И.Я. Рост термических оксидных слоев на GaAs и InP в присутствии гептамолибдата аммония / И.Я. Миттова, С.С. Лаврушина, А.В. Афончикова // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 8. – С. 1243–1247.

129. Особенности влияния фосфорномолибденовой кислоты на рост термических слоев на InP / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 8. – С. 1248–1251.
130. Термоокислирование GaAs с участием сульфата титанила / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, №5. – С. 759–761.
131. Миттова И.Я. Влияние сульфата алюминия на термоокислирование арсенида галлия и фосфида индия / И.Я. Миттова, С.С. Лаврушина, О.В. Артамонова // Микроэлектроника. – 2003. – Т. 32, №4. – С. 295–299.
132. Mittova I.Ya. Thermal oxidation of GaAs/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> structures and properties of dielectric layers on GaAs / I.Ya. Mittova, V.V. Pukhova, I.F. Klement'eva // Inorganic Materials. – 1988. – V. 24, № 9. – С. 1431–1434.
133. Термическое окисление структур InP/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в кислороде / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 9. – С. 104–1048.
134. Миттова И.Я. Взаимодействия в структурах InP/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при их термическом окислении / И.Я. Миттова, И.М. Сошников, В.А. Терехов // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. 598–602.
135. Взаимодействия в структурах NiS/InP при их термическом окислении / И. Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 6. – С. 652–654.
136. Термическое окисление гетероструктур V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/InP в кислороде / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 10. – С. 1165–1168.
137. Оксидные диэлектрические слои на GaAs, выращенные в присутствии Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / И.Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 12. – С. 1941–1944.
138. Получение диэлектрических плёнок на GaAs в присутствии Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в газовой фазе / И.Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 539–541.



139. Термическое окисление GaAs при введении PbO в газовую фазу / И.Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 6. – С. 908–911.
140. Миттова И.Я. Термоокислирование InP при введении Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в газовую фазу / И.Я. Миттова, В.В. Свиридова, С.В. Фетисова // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 9. – С. 1829–1832.
141. Термическое окисление структур GaAs/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кислороде / И.Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 10. – С. 2013–2016.
142. Рост диэлектрических слоев при термическом отжиге структур GaAs/PbO в аргоне и кислороде / И. Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1954–1958.
143. Термическое окисление структур GaAs/Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / И.Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 8. – С. 1244–1248.
144. Миттова И.Я. Термоокислирование структур на основе фосфида индия с нанесенным сурьмяно-оксидным слоем / И.Я. Миттова, В.В. Свиридова, С.В. Фетисова // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2488–2490.
145. Миттова И.Я. Термическое окисление структур InP/PbO / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, О.М. Малышев // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 2041–2044.
146. Миттова И.Я. Эффект кинетического сопряжения при хемостимулированном окислении фосфида индия под воздействием оксида свинца / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.В. Сошников // Доклады РАН. – 1997. – Т. 354, № 3. – С. 343–345.
147. Термическое окисление InP в присутствии PbO в газовой фазе / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 13–16.

148. Миттова И.Я. Знакопеременная нелинейность совместного активирующего воздействия бинарных композиций оксидов р-элементов при хемостимулированном термическом окислении GaAs / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков // Доклады РАН. – 2001. – Т. 378, № 6. – С. 775–777.
149. Особенности совместного воздействия оксидов свинца и висмута на процесс термоокислирования GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 5. – С. 818–822.
150. Термическое окисление GaAs при одновременном активирующем воздействии оксидов свинца и сурьмы / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 6. – С. 886–891.
151. Взаимное влияние активаторов при хемостимулированном термоокислировании GaAs с пространственным разделением связывающих стадий / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 4. – С. 559–562.
152. Характер влияния инертных компонентов ( $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ) на хемостимулирующее действие активатора ( $Sb_2O_3$ ) термического окисления GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 10. – С. 1639–1645.
153. Влияние инертного компонента  $Al_2O_3$  в композициях с оксидами-активаторами ( $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) на процесс термоокислирования GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10, № 3. – С. 236–243.
154. Неаддитивная линейность при хемостимулирующем воздействии оксидов-активаторов в композициях с инертным компонентом на процесс термического окисления GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 2. – С. 227–232.
155. Эффект совместного воздействия композиций хемостимуляторов ( $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) с инертным компонентом ( $Al_2O_3$ ) в процессе термоокси-

- дирования арсенида галлия / И. Я. Миттова [и др.] // Доклады РАН. – 2007. – Т. 414, № 6. – С. 765–767.
156. Механизм термоокисидирования GaAs при введении CrO<sub>3</sub> в газовую фазу / И.Я. Миттова [и др.] // Микроэлектроника. – 2001. – Т. 30, № 2. – С. 127–131.
157. Неаддитивное влияние оксидов в композициях (CrO<sub>3</sub>–PbO) и (CrO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) как активаторов термического окисления арсенида галлия / И.Я. Миттова [и др.] // Доклады РАН. – 2002. – Т. 385, № 5. – С. 634–637.
158. Термическое окисидирование GaAs под воздействием бинарных композиций оксидов (CrO<sub>3</sub>–PbO) и (CrO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 7. – С. 1085–1090.
159. Ускорение формирования оксидных диэлектрических слоев на GaAs в присутствии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в газовой фазе / И.Я. Миттова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 5. – С. 897–900.
160. Миттова И.Я. Термоокисидирование фосфида индия в среде, содержащей оксиды ванадия / И.Я. Миттова, В.В. Свиридова, В.Н. Семенов // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 2491–2494.
161. Выращивание диэлектрических слоев термическим окислением структур GaAs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / В.В. Свиридова [и др.] // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27, № 9. – С. 1793–1797.
162. Примесное термоокисидирование арсенида галлия с участием метаванадата аммония / И. Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 603–607.
163. Формирование пленок оксидов ванадия на поверхности InP в мягких условиях и термоокисидирование полученных структур / Б.В. Сладкопевцев [и др.] // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 205–212.
164. Влияние различных видов отжига на термоокисидирование структур V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/InP, сформированных осаждением геля оксида ванадия (V), фазовый состав и морфологию пленок / И.Я. Миттова [и др.] // Журнал Поверхность,

Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 9. – С.91-100.

165. Butera R.A. Mechanism for reactive chemistry at metal-semiconductor interfaces / R.A. Butera, C.A. Hollingsworth // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 10487-10495.

166. Плюсин Н.И. Механизм атомного перемешивания при формировании границы раздела переходного металла с кремнием / Н.И. Плюсин, А.П. Миленин // *Поверхность.* – 1996. – № 2. – С. 64-74.

167. Плюсин Н.И. Кинетический механизм формирования границы раздела металл–полупроводник / Н.И. Плюсин, А.П. Миленин // *Поверхность.* – 1997. – № 3. – С. 36-45.

168. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д.Третьяков // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731-763.

169. Коноров П.П. Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении / П.П. Коноров, А.М. Яфасов, В.Б. Божевольков // II Всерос. семинар: тез. докл. – Воронеж, 1999. – С. 14.

170. Николис Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1990. – 344 с.

171. Капица С.П. Синергетика и прогнозы будущего / С.П. Капица, С.П. Курдюмов, Г.Г. Малинецкий. – М.: Наука, 1997. – 288 с.

172. Физико-химические особенности формирования границ раздела переходов металл–соединение  $A^3B^5$  и возможности прогнозирования межфазных взаимодействий / Ю. Бреза [и др.] // *Поверхность.* – 1998. – № 5. – С. 110—127.

173. Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs / Е.Ф. Венгер [и др.]; под ред. Р.В. Конаковой. – Киев, 1999. – 234 с.

174. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. – М.: Мир, 1982. – 576 с.

175. Аристархова А.А. Анализ начальных стадий формирования границы раздела переходный металл–GaAs методом спектроскопии ионного рассеяния / А.А. Аристархова // Поверхность. – 1990. – № 11. – С. 107-113.
176. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
177. Kurtin S. Fundamental transition in the electronic nature of solids / S. Kurtin, T.C. Megille, C.A. Mead // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22, № 26. – P. 1433-1436.
178. Бехштедт Ф. Поверхности и границы раздела полупроводников / Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. – М.: Мир, 1990. – 488 с.
179. McGilp J.F. Schottky contacts to cleaved GaAs (110) surfaces. II. Thermodynamic aspects / J.F. McGilp, A.B. McLean // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51, № 4. – P. 185-188.
180. Chemisorptions of Mn on GaAs (110) surface / Fu Xuaxiang [et al.] // Surface Science. – 1995. – V. 341. – P. 273-281.
181. Effects of interface reactions on electrical characteristics of metal-GaAs contacts / K.M. Yu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51, № 3. – P. 189-191.
182. Fe<sub>3</sub>GaAs/GaAs (001): a stable and magnetic metal-semiconductor heterostructure / B. Lepinea [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – V. 446. – P. 6-11.
183. The ternary compound Fe<sub>3</sub>Ga<sub>2-x</sub>As<sub>x</sub>: a promising candidate for epitaxial and thermodynamically stable contacts on GaAs / S. Deputier [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 262-263. – P. 416-422.
184. Solid state phase equilibria in the Fe–Ga–Sb ternary system at 600° C / S. Deputier [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 340. – P. 132-140.
185. Spin-resolved photoelectron spectroscopy of ultrathin Fe films on GaAs (001) / N. Takahashi [et al.] // Surface Review and Letters. – 2002. – V. 9, № 2. – P. 693-698.
186. Радиационные эффекты и межфазные взаимодействия в омических и барьерных контактах к фосфиду индия, стимулированные быстрыми терми-

- ческими обработками и облучением  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  / А.Е. Беляев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 12. – С. 1607-1613.
187. Хлудков С.С. Диффузия примесей в арсениде галлия, диффузионные структуры и приборы / С.С. Хлудков // Вестник Томского государственного университета. – 2005. – № 285. – С. 84-94.
188. Исследование диффузии цинка в фосфид индия и гетероэпитаксиальные структуры n-InP/n-In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/n<sup>+</sup>-InP / Д.С. Андреев [и др.] // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1, № 3. – С. 374-375.
189. Влияние сверхвысокочастотной обработки на электрофизические характеристики технически важных полупроводников и поверхностно-барьерных структур / А.А. Беляев [и др.] // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68, № 12. – С. 49-53.
190. Прогнозирование фазового состава переходных слоев, образующихся на границе между арсенидом галлия и никелем / Н.А. Тестова [и др.] // Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22, № 11. – С. 1781-1785.
191. An exploratory study of the reactive Ni-GaAs (110) interface / M.D. Williams [et al.] // Solid State Commun. – 1984. – V. 51, № 10. – P. 819.
192. Han Q. Schmidt-Fetzer R. Reaction Diffusion at the Interface of Mo/GaAs Contacts / Q. Han, R. Schmidt-Fetzer // Z. fur Metallkunde. – 1993. – V. 84, № 9. – P. 605-612.
193. Рожанский Н.В. Исследование взаимодействия тонких пленок Pd с монокристаллом GaAs в процессе отжига в электронном микроскопе / Н.В. Рожанский, А.Г. Акимов // Поверхность. – 1990. – №12. – С. 57-68.
194. Thermal treatment of the MIS and intimate Ni/n-LEC GaAs Schottky barrier diodes / G. Nuhoglu [et al.] // Applied Surface. – 1998. – V.135. – P. 350-356.
195. Effect of thermal annealing on Co/n-LEC GaAs (Te) Schottky contact / G. Nuhoglu [et al.] // Solid State Comm. – 2000. – V.115. – P. 291-295.
196. Ayyildiz E. The effect of thermal treatment on the characteristic parameters of Ni/—, Ti/— and NiTi/n-GaAs Schottky diodes / E. Ayyildiz, A. Turut // Solid State electronics. – 1999. – V. 43. – P. 521-527.

197. Growth of cobalt on GaAs (001) studied by photoemission and photoelectron diffraction / S. Abobou [et al.] // *Surface Rev. and Lett.* – 1998. – V. 5, № 1. – P. 285-288.
198. Studies of interface formation between Co with GaAs (100) and S-passivated GaAs(100) / F.P. Zhang [et al.] // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 1999. – V.101-103. – P. 485-488.
199. Xu Y.B. Single crystal Fe films grown on InAs (100) by molecular beam epitaxy / Y.B. Xu // *Applied physics letters.* – 1998. – V. 73, №3. – P. 399-401.
200. Kim T.W. Microstructural and atomic arrangement studies in Fe (110)/GaAs (110) heterostructures / T.W. Kim, Y.S. Yoon // *J. of Phys. and Chem. of Solids.* – 2000. – V. 61. – P. 847-851.
201. Structural and electrical properties of Fe films grown on InP substrates / T.W. Kim [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 338, № 1-2. – P. 161-164.
202. Prinz G.A. Stabilization of bcc-Co via epitaxial growth on GaAs / G.A. Prinz // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V.54, №10. – P. 1051-1054.
203. Epitaxy and magnetism of Co on GaAs (001) / Y.Z. Wu [et al.] // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1999. – V. 198-199. – P. 297-299.
204. Jin X.F. Interfaces between magnetic thin films and GaAs substrate / X.F. Jin // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 2001. – V. 114-116. – P. 771-776.
205. Epitaxial growth of Fe on GaAs by ion beam sputtering / F. Monteverde [et al.] // *Surface science.* – 2001. – V. 428-485. – P. 872-877.
206. A transmission electron microscopy study of interfacial reactions in the Fe/GaAs system / M. Rahmoune [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 289. – P. 261-266.
207. Analysis of interfacial reactions of Fe films on monocrystalline GaAs / M. Rahmoune [et al.] // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1997. – V. 175. – P. 219-227.

208. Margaritondo G. Secondary illumination effects in the photoemission spectra of GaAs and CdS / G. Margaritondo, L.J. Brillsom, N.G. Stoffel // *Solid State Commun.* – 1980. – V. 35, № 3. – P. 277-280.
209. Growth structure of nickel films on GaAs (001) by d.c.-biased plasma-sputter-deposition / J. Yang [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 319. – P. 115-119.
210. Влияние ионно-индуцированных процессов на характеристики межфазных границ металл–GaAs / И.Б. Ермолович [и др.] // *Поверхность.* – 1996. – № 5. – С. 83-87.
211. Mattox D.M. Particle bombardment effect on thin-film deposition: A review / D.M. Mattox // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1989. – V. 7(3). – P. 1105-1114.
212. Ramana Murty M.V. Sputtering: the material erosion tool / M.V. Ramana Murty // *Surface Science.* – 2002. – V. 500. – P. 523-544.
213. Ежовский Ю.К. Характеристики границы раздела и свойства нанослоев оксидов хрома на арсениде галлия / Ю.К. Ежовский, А.Л. Егоров // *Физика твердого тела.* – 2007. – Т. 49, № 9. – С. 1564-1567.
214. Способ создания наноразмерных наноструктурированных оксидных плёнок на InP с использованием геля пентаоксида ванадия: патент на изобретение № 2550316 МПК (51) H01L 21/316 B82Y 30/00 / Сладкопечев Б.В., Томина Е.В., Миттова И.Я., Третьяков Н.Н. Патентообладатель ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный университет”. – №2013159070/28; заявл. 30.12.2013; опубл. 10.05.2015. Бюл. № 13.
215. Миттова И.Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термоокисидирования GaAs и InP / И.Я. Миттова // *Неорганические материалы.* – 2014. – Т. 50, № 9. – С. 948.
216. Неорганическая химия: Химия элементов: Учебник для студ. хим. фак. ун-тов / Ю. Д. Третьяков [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 1216 с.
217. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.



218. Крылов О.В. Неравновесные процессы в катализе / О.В. Крылов, Б.Р. Шуб. – М.: Химия, 1990. – 284 с.
219. Иевлев В.М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: учебное пособие для студ., обуч. по специальности 020900 "Химия, физика и механика материалов" / В.М. Иевлев. – Воронеж: ВГУ, 2008. – 496 с
220. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганитов / Ю.Д. Третьяков [и др.] // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 954-973.
221. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсвердрайт. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 504 с.
222. Структурная неорганическая химия: в 3 т. / Пер. с англ. А.Ф. Уэллс; Под ред. М.А. Порай-Кошица. – М.: Мир, 1987. – Т. 3. – 563 с.
223. On the chemistry of passivated oxide – InP interface / G. Hollinger [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 1987. – V. B5, № 4. – P. 1100-1112.
224. Kurth E. Chemical etching and polishing of InP / E. Kurth, A. Reif // Jnl. Cryst. Res. and Technol. – 1988. – V. 23, №1. – P. 117–126.
225. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков. – М.: МГУ, 1974. – 364 с.
226. Мень А.Н. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров. – М.: Химия, 1973. – 224 с.
227. Перельман Ф.М. Кобальт и никель / Ф.М. Перельман, А.Я. Зворыкин. – М.: Просвещение, 1975. – 206 с.
228. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко; под ред. И.И. Новикова. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 608 с.
229. Гребенщикова Н.В. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.2 / Н.В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1986 – 359 с.

230. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений / И.С. Кульков. – М.: Metallurgy, 1969. – 573 с.
231. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе. – Ч. II. – М., 1963. – 275 с.
232. Окисление металлов: в 2 т. / под ред. Ж. Бенара. – Т. 1: Теоретические основы. – М.: Metallurgy, 1968. – 499 с.
233. Stringer J. The vanadium–oxygen system / J. Stringer // *Jnl. less-common metals*. – 1965. – V. 8. – P. 151-160.
234. Anderson J. S. The vanadium oxides / J. S. Anderson // *Jnl. less-common metals*. – 1970. – V. 22. – P. 209.
235. Казенас Е.К. Термодинамика испарения оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – М.: ЛКИ, 2007. – 474 с.
236. Чижиков Д.М. Изучение процесса возгонки твёрдой  $V_2O_5$  / Д.М. Чижиков, Ю.А. Павлов, Ю.В. Цветков // *Изв. вузов, чёрн. металлургия*. – 1970. – Т. 5, № 7. – С. 220–228.
237. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия, электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир. – 1975. – 326 с.
238. Модификация свойств пленок гидратированного пентаоксида ванадия методами плазменной и ионно-лучевой обработки / О.Я. Березина [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2005. – Т. 7, № 2. – С. 123-129.
239. Berkowitz J. Thermodynamics of the V–O system / J. Berkowitz, W. A. Chupka, M. G. Inghram // *Jnl. Chem. phys.* – 1957. – V. 27. – P. 87–90.
240. Францева К. Е. Термодинамическое исследование процессов испарения окислов V и Nb: автореф. дис. ... канд. хим. наук / К. Е. Францева. – ЛГУ, 1968. – 185 с.
241. Фотиев А.А. Ванадаты двухвалентных металлов / А.А. Фотиев, В.К. Трунов, В.Д. Журавлев. – М.: Мир, 1985. – 155 с.

242. Гребенщикова Н.В. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.1 / Н.В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1986 – 281 с.
243. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 1997. – 480 с.
244. Технология тонких пленок. Справочник, в 2 томах / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; пер. с англ. – М.: Сов. Радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
245. Данилин Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
246. Берлин Е.В. Ионно-плазменные процессы / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
247. Крейндель Ю.Е. Фазовые превращения нетепловой природы и эффекты дальнего действия при бомбардировке сплавов ионами газов / Ю.Е. Крейндель, В.В. Овчинников // Физика и химия обработки материалов. –1991. – № 3. – С. 14–20.
248. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / А.И. Кузьмичев. – К.: Аверс. – 2008. – 244 с.
249. Sigmund P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact / P. Sigmund // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1987. – V. 27. – P. 1-20.
250. Behrisch R. Sputtering by Particle bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies / R. Behrisch, W. Eckstein. – Berlin: Springer, 2007. – 529 p.
251. Ивановский Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов / Г.Ф. Ивановский, В.И. Петров. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.
252. Берлин Е.В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е.В. Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.

253. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 с.
254. Воробьёв В.С. Чем инициируется взрыв проводника с током? / В.С. Воробьёв, С.П. Малышенко // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 75, Вып. 7. – С. 445–449.
255. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С. 474–500.
256. Лернер М.И. Пассивация нанопорошков металлов, полученных электрическим взрывом проводников / М.И. Лернер, И.И. Шиманский, Г.Г. Савельев // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310, № 2. – С. 132-136.
257. Лернер М.И. Зависимость дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве проводников / М.И. Лернер, В.И. Давыдович, Н.В. Сваровская // Физическая мезомеханика. – 2004. – 7 спец. выпуск, Ч.2. – С. 340-343.
258. Получение нанопорошка вольфрама методом электрического взрыва проводника / А.П. Ильин [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 4. – С. 68-70.
259. Нанопорошки оксидов железа, полученные электрическим взрывом проволоки / Ю.А. Котов [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 719-734.
260. Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки / Ю.А. Котов [и др.] // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, вып. 10. – С. 39-43.
261. Мутас И.Ю. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой / И.Ю. Мутас, А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 4. – С. 89-92.

262. Назаренко О.Б. Влияние условий синтеза на свойства электровзрывных нанопорошков карбидов металлов / О.Б. Назаренко // Известия Томского политехнического университета. Серия: Технические науки. – 2003. – Т. 306, № 6. – С. 62-66
263. Федущак Т.А. Исследование наноразмерных порошков металлов, полученных при электрическом взрыве проводников, методами электронного парамагнитного резонанса и модельной реакции окисления кумола / Т.А. Федущак, А.П. Ильин // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, №.3. – С. 359–364.
264. Ткаченко С.И. Эволюция состояний металла при электрическом взрыве проводников / С.И. Ткаченко, К.В. Хищенко, В.С. Воробьев // Физика экстремальных состояний вещества. – 2002. – С. 11–15.
265. Котов Ю. А. Нанопорошки оксидов железа, полученные электрическим взрывом проволоки / Ю.А. Котов, Е.И. Азаркевич, А.И. Медведев // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 43, № 6. – С. 133–138.
266. Лернер М.И. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности / М.И. Лернер, В.В. Шаманский // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 112–115.
267. Синтез и каталитические свойства nanoостровков  $V_2O_5$ , полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, №. 4. – С. 441–446.
268. Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 519-523.
269. Миттова И.Я. Окисление пленок ванадия на подложке из InP / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, А.А. Лапенко // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 263-267.
270. Миттова И.Я. Формирование многокомпонентных слоев при термоокисидировании планарных наноструктур V/InP и V/GaAs / И.Я. Миттова, Е.В.

- Томина, А.А. Лапенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, № 1. – С. 72-77.
271. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Наука, 2006. – 399 с.
272. Миттова И.Я. Физико-химия термического окисления кремния в присутствии примесей / И.Я. Миттова. – Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1987. – 195 с.
273. Влияние nanoостровков  $V_2O_5$  на состав и структуру поверхности InP в процессе термоокислительного окисления / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 8. – С. 901-906.
274. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
275. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
276. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
277. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
278. Физическая химия: в 2-х кн. / под ред. К.С. Краснова. – Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика. – М.: Высш. шк., 2001. – 318 с.
279. Миттова И.Я. Применение относительных интегральных и парциальных величин при описании термоокислительного окисления арсенида галлия в присутствии смеси соединений-активаторов/ И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков // Вестник Тамбовского университета. – 1999. – Т. 4, вып. 2. – С. 277-278.
280. Миттова И.Я. Относительные парциальные и интегральные величины как метод выявления вклада примесных соединений в хемостимулированное термическое окисление арсенида галлия / И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик, В.Ф. Кострюков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1998. – № 4. – С. 61-67.

281. Пространственная локализация взаимодействий между соединениями-активаторами при хемостимулированном термоокислении GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Доклады РАН. – 2002. – Т. 386, № 4. – С. 499-501.
282. Кольцов С.И. Эллипсометрический метод исследования поверхности твердых веществ / С.И. Кольцов, В.К. Громов, Р.Р. Рачковский. – Л., 1983. – 248 с.
283. Резвый Р.Р. Эллипсометрия в микроэлектронике / Р.Р. Резвый. – М.: Радио и связь, 1983. – 120 с.
284. Громов В.К. Введение в эллипсометрию / В.К. Громов. – Л., 1986. – 192 с.
285. Аззам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Аззам, Н. Башара. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
286. Спесивцев Е.В. Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в институте физики полупроводников СО РАН / Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец // Автометрия. – 2011. – Т.47, №5. – С. 5-12.
287. Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry / H. Fujiwara. – John Wiley&Songs Ltd, 2007. – 369 с.
288. Tompkins H.G. Handbook of ellipsometry / H.G. Tompkins, E.A Irene. – William Andrew Publishing, Springer, 2005. – 870 с.
289. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
290. Драго Р. Физические методы в химии: в 2 т. / Р. Драго; пер. с англ. А.А. Соловьянова; под ред. О.А. Реутова. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 456 с.
291. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск: Наука, 1986. – 199 с.
292. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
293. ASTM powder diffraction data card file. Joint committee on powder diffraction standards. – Pennsylvania, 1972.
294. PC-PDF 2 Database (Sets1-45). PDF Card Retrieval / edited by R. Jen-

kins, R. Anderson, G.J. McCarthy. – JCPDS – International Center for Diffraction Data, 1995.

295. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А.А. Давыдов. – Новосибирск, Наука, 1984. – 245 с.

296. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

297. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер; пер. с нем. Л.Н. Казанцевой; под ред. А.А. Пупышева. – Москва: Техносфера, 2009. – 527 с.

298. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1991. – 355 с.

299. Юрченко Э.Н. Колебательные спектры неорганических соединений / Э.Н. Юрченко, Г.Н. Кустова, С.С. Бацанов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 145 с.

300. Атлас ИК-спектров ортофосфатов / под ред. В.В. Печковского. – М.: Наука, 1981. – 218 с.

301. Атлас ИК-спектров фосфатов / под ред. Р.Я. Мельниковой. – М.: Наука, 1985. – 235 с.

302. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д.Бриггса, М.П.Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.

303. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия / Т.Карлсон. – Л., 1981. – 431 с.

304. Нефедов В.И. Физические методы исследования поверхности твердых тел / В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. – М.: Наука, 1983. – 296 с.

305. Миначев Х.М. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе / Х.М. Миначев, Г.В. Антошин, Е.С. Шпиро. – М.: Наука, 1981. – 213 с.

306. XPS, AES, UPS and ESCA. – URL: <http://www.lasurface.com/accueil/index.php> (дата обращения: 17.09.2015)

307. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соеди-



нений / В.И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

308. Нефедов В.И. Электронная структура химических соединений / В.И. Нефедов, В.И. Вовна. – М., 1987. – 348 с.

309. Зимкина Т.М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия / Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1971. – 132 с.

310. Научные школы рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии России: монография / Э.П. Домашевская [и др.]. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2015. – 329 с.

311. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис, Л. Мени. – М.: Металлургия, 1985. – 392 с.

312. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х кн. / Дж. Гоулдстейн [и др.]. – Кн. 1. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

313. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С.Дж.Б Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.

314. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ природных объектов / Л.А. Павлова [и др.]. – Новосибирск: Наука, 2000. – 219 с.

315. Избранные методы исследования в металловедении / под ред. Г.Й. Унгера. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

316. Гоулдстейн Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.

317. Кукуев В.И. Физические методы исследования тонких пленок и поверхностных слоев / В.И. Кукуев, И.Я. Миттова, Э.П. Домашевская. – Воронеж: ВГУ, 2001. – 144 с.

318. Растровая электронная микроскопия для аготехнологий. Методы и применение / под ред. У. Жу, Ж.Л. Уанга; пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2016. – 576 с.

319. Sarid D. Exploring scanning probe microscopy with “Mathematica” / D. Sarid. – John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997. – 262 p.

320. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С.А.Рыков. – СПб.: Наука, 2001. – 53 с.

321. Бахтизин Р.З. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии / Р.З. Бахтизин, Р.Р. Галлямов. – Уфа, РИО БашГУ, 2003. – 82 с.
322. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов вузов / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 143 с.
323. Сканирующая туннельная микроскопия: руководство пользователя / И.С. Суровцев [и др.]. – Воронеж: ВГУ, 1997. – 42 с.
324. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям: в 3 т. / под ред. Б. Бхушана ; пер. с англ. под общ. ред. А.Н. Саурова. – М.: Техносфера, 2010. – Т. 3. – 831 с.
325. Борисенко А.И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А.И. Борисенко, В.В. Новиков, Н.Е. Приходько. – Л.: Наука, 1972. – 114 с.
326. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории / С.З. Рогинский. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
327. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников / Я.А. Угай. – М.: Выс.шк., 1976. – 302 с.
328. Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions / F.F. Ferreira [et al.] // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86-88. – P. 971-976.
329. Робертс М. Химия поверхности раздела металл–газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М.: Мир, 1981. – 539с.
330. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
331. Thermal oxidation of InP and properties of oxide films / J.E. Griffiths [et al.] // J. Appl. Phys. – 1982. – V. 53, № 3. – P. 1832-1833.
332. Твердофазные взаимодействия при термическом оксидировании структур InP/Ni / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т.37, №4. – С. 399-404.
333. Термооксидирование поверхностно-модифицированного фосфида индия / И.Я. Миттова [и др.] // Поверхность. – 2001. – № 6. – С. 48-53.

334. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – Т. 1. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
335. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / В.П. Глушко. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. I–IV. – М.: Наука, 1985.
336. Seah M.P. Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy / M.P. Seah, D. Briggs. – Wiley & Sons, 1992. – 600 p.
337. Самсонов Г.В. Фосфиды / Г.В. Самсонов, Л.Л. Верейкина. – Киев: Издательство Академии Наук УССР, 1961. – 128 с.
338. Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии / В.А. Швец [и др.] // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 11. – С. 92-99.
339. Экспресс-контроль толщины и спектрально-эллипсометрическое исследование пленок, полученных термоокислением InP и структур  $V_xO_y/InP$  / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 173-179.
340. Ohmic contact of indium oxide as transparent electrode to n-type indium phosphide / X. Tang [et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 22685-22691.
341. Сладкопечев Б.В. Роль активных центров  $V_2O_5$  в процессе окисления InP / Б.В. Сладкопечев, Е.В. Томина, И.Я. Миттова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 1. – С. 96-104.
342. Evolution of oxidation states in vanadium-based catalysts under conventional XPS conditions / L. Suchorski [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – V. 249. – P. 231–237.
343. Tian X.S. Component effects on the vanadium oxide thin films phase transition character phenomenon / X.S. Tian, J.C. Liu, Q.Wang // Laser Physics. – 2008. – V. 18, № 10. – P. 1207–1211.
344. XPS investigations achieved on the first cycle of  $V_2O_5$  thin films used in lithium microbatteries / A. Benayad [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2006. – V. 150. – P. 1–10.

345. Beke S. A review of the growth of  $V_2O_5$  films from 1885 to 2010 / S. Beke // *Thin solid films*. – 2011. – V. 519. – P. 1761-1771.
346. Kroger C. Reaction rates of glass batch melting: II / C. Kroger, G. Ziegler // *Glastechn. Ber.* – Berlin, 1953. – V. 26, № 11. – P. 346–353.
347. Витинг Л.М. К вопросу о диаграмме состояния системы окись свинца – ванадиевый ангидрид / Л.М. Витинг, Г.П. Голубкова // *Вестн. МГУ.* – 1964. – Т. 19, № 3. – С. 88–90.
348. Гребенщикова Н.В. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч.3 / Н.В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1986. – 281 с.
349. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 296 с.
350. Takeuchi H. Observation of bulk  $HfO_2$  defects by spectroscopic ellipsometry / H. Takeuchi, D. Ha, T.-J. King // *J.Vac.Sci.Technol.* – 2004. – V. 22, № 4. – P. 1337-1341.
351. Определение толщины и оптических постоянных наноразмерных пленок, выращенных термоокисидированием InP с магнетронно нанесенными слоями хемостимуляторов  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5 + PbO$ ,  $NiO + PbO$  / И.Я. Миттова [и др.] // *Неорганические материалы.* – 2013. – Т. 49, № 10. – С. 1037-1044.
352. Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах окисидирования полупроводников  $A^{III}B^V$  / И.Я. Миттова [и др.] // *Наносистемы: физика, химия, математика.* – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 116-138.
353. Каталитический эффект нанослоя композита ( $V_2O_5 + PbO$ ) в процессе термоокисидирования кристалла InP / В.М. Иевлев [и др.] // *Доклады Академии наук.* – 2007. – Т. 417, № 4. – С. 497-501.
354. Термическое окисление полупроводников  $A^{III}B^V$  с наноразмерными слоями  $V_2O_5$  на поверхности / И.Я. Миттова [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 2011. – Т. 37, № 2. – С. 304-309.
355. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников  $A^{III}B^V$  с нанесенными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной

- толщины / Б.В. Сладкопеев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 268-275.
356. Зависимость механизма хемостимулирующего действия  $V_2O_5$  от способа введения его в систему при термоокислении InP / И.Я. Миттова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 305-311.
357. Особенности хемостимулированного термоокисления фосфида индия в зависимости от метода нанесения хемостимулятора  $V_2O_5$  на поверхность полупроводника / И.Я. Миттова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 60-66.
358. Взаимодействие наноразмерных пленок NiO с поверхностью GaAs / Е.В. Томина [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 593-599.
359. Термоокисление гетероструктур Co/GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 12. – С. 1485-1488.
360. 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.
361. Sukhochev A.S. Thermal oxidation of gallium arsenide with transition metal nanolayers on the surface / A.S. Sukhochev, E.V. Tomina, I.Ya. Mittova // Glass Physics and Chemistry. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 724-741.
362. Влияние тонких слоев кобальта на поверхности арсенида галлия на окисление полупроводника / Е.В. Томина [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 11. – С. 88-92.
363. Твердофазные превращения при термическом окислении гетероструктур CoO/GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 9. – С. 69-72.
364. Твердофазные превращения при термическом окислении гетероструктур Ni/GaAs / И.Я. Миттова [и др.] // Микроэлектроника. – 2002. – Т. 31, № 2. – С. 99-103.

365. Биркс Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
366. Динамика состава и структуры поверхности InP при его окислении в присутствии V и  $V_2O_5$  / А.А. Лапенко [и др.] // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1293-1299.
367. Особенности кинетики и механизма формирования пленок при оксидировании гетероструктур  $V_2O_5/InP$ , сформированных методами реактивного магнетронного распыления и электрического взрыва проводника / Б.В. Сладкопечев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7-2. – С. 148-153.
368. Гейтс Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. – М.: Мир, 1981. – 551 с.
369. Крылов О.В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О.В. Крылов, В.Ф. Киселев. – М.: Химия, 1981. – 286 с.
370. Термооксидирование InP наноразмерными слоями  $V_2O_5+PbO$  разного состава / А.А. Самсонов [и др.] // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 138-145.
371. Effect of modification of an InP surface by ( $V_2O_5 + PbO$ ) and ( $NiO + PbO$ ) oxide mixtures of different compositions on the thermal oxidation process and the characteristics of the formed oxide films / I.Y. Mittova [et al.] // Russian Physics Journal. – 2015. – V. 57, № 12. – P. 1691–1696.
372. Термическое окисление поверхности InP, модифицированной смесями  $NiO+PbO$  разного состава / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 391-399.
373. Влияние модифицирования поверхности InP композициями оксидов ( $V_2O_5+PbO$ ) и ( $NiO+PbO$ ) разного состава на процесс термооксидирования полупроводника и характеристики формируемых оксидных пленок / И.Я. Миттова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 12. – С. 68-72.