

УДК 542.943:539.216.2

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ $\text{YVO}_4$ И $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{InP}$ НА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК

© 2021 г. Е. В. Томина<sup>a, b, \*</sup>, Б. В. Сладкопеев<sup>a</sup>, И. Я. Миттова<sup>a</sup>,  
С. С. Копытин<sup>a</sup>, В. А. Баранова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, 394018 Россия

<sup>b</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, 394087 Россия

\*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Установлено эффективное хемостимулирующее и модифицирующее воздействие  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$  на процесс термоокисления  $\text{InP}$ , заключающееся в блокировании диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки и интенсивном формировании ванадатно-фосфатного каркаса. Присутствие в синтезированных пленках  $\text{V}_2\text{O}_5$ , обладающего каталитической активностью в исследуемых процессах, при эффективной энергии активации порядка 50 кДж/моль и большом относительном приросте толщины на протяжении всего процесса позволяют говорить о каталитической составляющей механизма окисления. Формирование фосфатного каркаса пленок при окислении  $\text{YVO}_4/\text{InP}$  осуществляется за счет вторичных взаимодействий окисленных компонентов полупроводника аналогично механизму собственного окисления фосфида индия.

**Ключевые слова:** наноразмерные пленки, нанопорошки, термоокисление, фосфид индия, ортованадат иттрия, ванадат-фосфат висмута.

**DOI:** 10.31857/S1028096021060169

### ВВЕДЕНИЕ

Гетероструктуры на полупроводниках  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , в частности на фосфиде индия, помимо реализации в технологии производства интегральных СВЧ-схем [1, 2] находят множество других применений, например, в качестве фотодетекторов [3, 4], в полевых транзисторах с изолированным затвором (MOSFET – metal–oxide–semiconductor field-effect transistor) и с кольцевым (огибающим) затвором (gate-all-around) [5, 6], ячейках памяти [7], оптоэлектронных приборах [8], в солнечных элементах [9], сенсорике [10].

Одним из распространенных методов формирования тонких, в том числе наноразмерных, пленок на  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  является термическое окисление [11, 12]. Для эффективного блокирования диффузии неокисленного индия в формирующейся пленки (что происходит в силу особенностей механизма термического окисления  $\text{InP}$  и приводит к омической проводимости пленок [13, 14]) требуется использование хемостимуляторов процесса окисления и модификаторов пленок [15]. В целом хемостимулированное термоок-

исление полупроводников  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  за счет изменения собственного механизма процесса на транзитный или каталитический позволяет достичь следующих основных целей [15]: блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термоокислении  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ ; ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного окисления, в том числе и за счет разветвления посредством продуктов превращения хемостимулятора; снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации пленок; целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки; модификация внутренней границы раздела.

Модификаторы термических оксидных пленок на  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  в процессе термоокисления встраиваются в пленку и обеспечивают ее быстрый рост, целевое изменение состава и наноструктуры. В качестве хемостимулятора-модификатора обычно выступают сложные соединения (фосфаты, ванадаты, сульфаты), катионная со-

ставляющая которых выполняет хемостимулирующую функцию, а анионная может быть модификатором пленок за счет непосредственного встраивания в формирующуюся пленку в процессе синтеза.

Ранее при термоокислении гетероструктур  $V_2O_5/InP$  [16] было установлено, что ванадий в виде ванадатных групп  $VO_4^{3-}$ , изоструктурных фосфат-анионам  $PO_4^{3-}$ , включается в полифосфатный каркас формируемых наноразмерных пленок, что способствует улучшению их электрофизических характеристик. Поэтому в качестве модификатора пленок был выбран ванадат иттрия, имеющий инертный в плане хемостимулированного окисления полупроводников  $A^{III}B^V$  катион (оксид иттрия, согласно ранее проведенным исследованиям, не оказывает хемостимулирующего действия при окислении компонентов полупроводников [17]), а в качестве хемостимулятора-модификатора – ванадат-фосфат висмута, включающий активный катион-хемостимулятор (рост пленок на  $A^{III}B^V$  со слоем  $Bi_2O_3$  на поверхности ускоряется в два раза [15]). Допирование ванадата висмута фосфором обеспечивает готовые фрагменты  $PO_4^{3-}$  для формирования полифосфатного каркаса пленок и усиливает модифицирующее действие хемостимулятора.

Цель настоящей работы – исследование воздействия наноразмерных слоев модификатора  $YVO_4$  и хемостимулятора-модификатора  $BiP_xV_{1-x}O_4$  на процесс термического окисления  $InP$ , состав и морфологию формируемых пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ванадата иттрия и ванадат-фосфата висмута проводили из раствора прекурсоров под воздействием микроволнового излучения (рабочая частота 2450 МГц,  $P_{max}$  источника 800 Вт) согласно методике [18]. Оксид ванадия (V)  $V_2O_5$  (ЧДА, ТУ 6-09-4093-88) растворяли в избытке 20% раствора  $NaOH$  (ЧДА, ГОСТ 432877), что приводило к образованию метаванадата натрия  $NaVO_3$ . Для получения  $YVO_4$  к раствору  $NaVO_3$  добавляли раствор, содержащий стехиометрическое количество  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ЧДА, CAS 13494-98-9), и воздействовали микроволновым излучением мощностью 700 Вт в течение 15 мин. Для синтеза  $BiP_{0.1}V_{0.9}O_4$  к раствору  $NaVO_3$  добавляли стехиометрические количества  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (ЧДА, ГОСТ 4172-76) и  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (ЧДА, CAS 10035-06-0), воздействовали микроволновым излучением мощностью 600 Вт в течение 10 мин. После охлаждения до комнатной температуры отделенные от раствора в центрифуге (MPW-310) осадки  $YVO_4$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4$  промывали, сушили и отжи-

гали в режимах 800°C, 2 ч ( $YVO_4$ ) и 400°C, 2 ч ( $BiP_xV_{1-x}O_4$ ) в муфельной печи (SNOL 8.2/1100).

В качестве полупроводниковых подложек для формирования гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  использовали монокристаллические пластины  $InP(100)$  марки ФИЭ-1А с концентрацией основных носителей заряда  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300 К. Для удаления естественного оксида перед нанесением хемостимулятора поверхность полупроводника обрабатывали в травителе состава  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 2 : 1 : 1$ , промывали в бидистиллированной воде и высушивали [19].

Для создания гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  с наноразмерными слоями хемостимуляторов применяли метод распыления раствора на вращающуюся подложку (spin-coating). К порошкам  $YVO_4$  либо  $BiP_xV_{1-x}O_4$  приливали дистиллированную воду, после осуществляли диспергирование под действием ультразвука в ультразвуковой ванне (БУ-09-“Я-ФП”-0) в течение 15 мин. Затем добавляли небольшое количество желатина для улучшения адгезии с подложкой. Итоговый раствор перемешивали при 80°C в течение 15 мин магнитной мешалкой (Magnetic Stirrer MSH-300). Слои  $YVO_4$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4$  наносили с использованием центрифуги (MPW-310).

Фазовый состав порошков и сформированных при термоокислении гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  пленок устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре THERMO ARL X'TRA ( $CuK_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ). Форму и размер частиц  $YVO_4$  определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Carl Zeiss Libra-120. Для гетероструктур  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  компонентный состав нанесенного на поверхность наноразмерного слоя хемостимулятора-модификатора определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (растровый электронный микроскоп JXA-840 с системой рентгеновского энергодисперсионного анализа LINK-860 с точностью 0.05%).

Термоокисление гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500, погрешность регулирования температуры 1°C (ОВЕН ТРМ-201)) в токе кислорода (медицинский (99.5%) ГОСТ 5583-78, код ОКП: 21 1411 0200) с объемной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин). Окисление синтезированных образцов проводили в интервалах температур 475–550°C для  $YVO_4/InP$  и 490–570°C для  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  в течение 60 мин по методике с доокислением, заключающейся в определении толщины пленок через фиксированные промежутки времени и последующем термоокси-

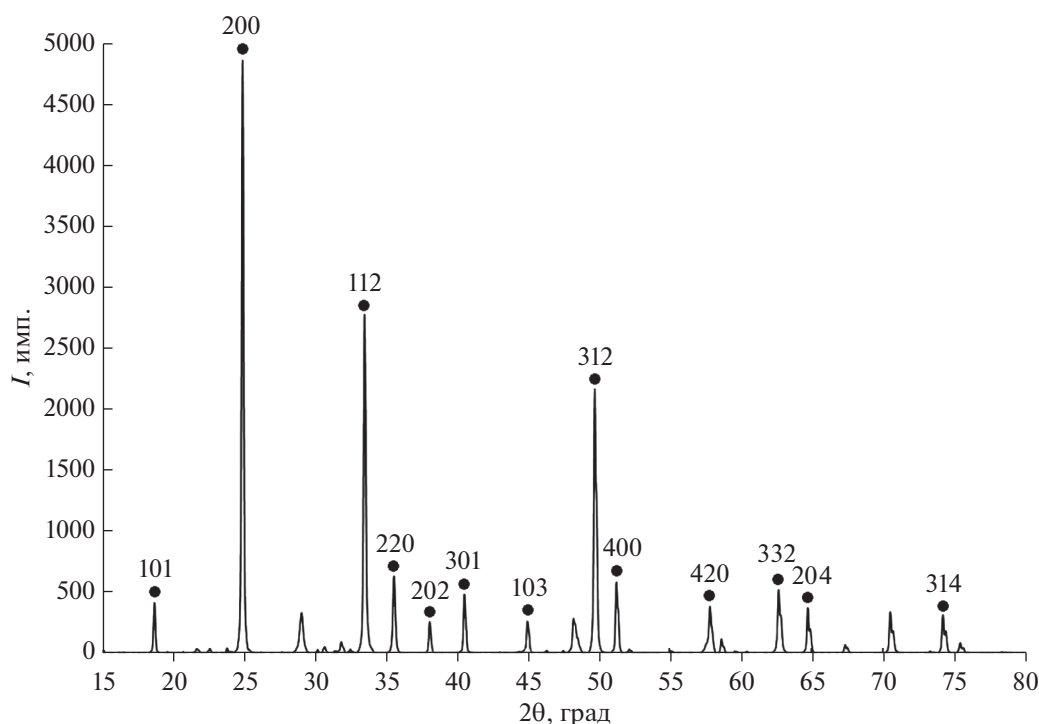


Рис. 1. Дифрактограмма порошка  $YVO_4$ , синтезированного под действием микроволнового излучения.

дировании до необходимого суммарного времени процесса.

Толщину нанесенных слоев и выращенных при термоокислении пленок измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 (точность  $\pm 1$  нм) и на спектральном эллипсометре “Эллипс-1891”. Согласно данным эллипсометрии толщина слоев  $YVO_4$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4$  на поверхности фосфида индия составляла  $25 \pm 1$  нм.

Элементный состав оксидных пленок на InP и распределение компонентов по толщине устанавливали методом электронной оже-спектроскопии на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность  $\pm 10\%$ . В работе применяли методику послойного травления пленок ионами аргона для получения информации о распределении элементов по глубине пленки. На основании известной скорости травления пленок и их толщины, найденной методом эллипсометрии, было определено время травления, отвечающее границе раздела пленка–подложка.

Съемку поверхности образцов проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером HA\_NC Etalon. Максимальная площадь сканируемой области составляла  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА синтезированный порошок  $YVO_4$  представляет собой однофазный образец (рис. 1). Из данных ПЭМ образца  $YVO_4$  (рис. 2а) видно, что частицы сферической формы слабо агломерированы, дисперсия по размерам составляет 20–50 нм, преобладающая по размерам фракция находится в интервале 20–30 нм (рис. 2б).

По данным локального рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) состав нанесенного на поверхность слоя InP ванадата-фосфата висмута  $BiP_{0.13}V_{0.92}O_{3.66}$  незначительно отличается от номинального  $BiP_{0.1}V_{0.9}O_4$ . Кинетические характеристики процессов окисления гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ , обработанные с

Таблица 1. Данные локального рентгеноспектрального микроанализа синтезированного хемостимулятора-модификатора  $BiP_xV_{1-x}O_4$

Элемент	Номинальный состав, ат. %	Реальный состав, ат. %
Bi	18.68	19.64
P	1.66	2.16
V	15.00	15.33
O	64.66	60.94
Формула	$BiP_{0.1}V_{0.9}O_4$	$BiP_{0.13}V_{0.92}O_{3.66}$

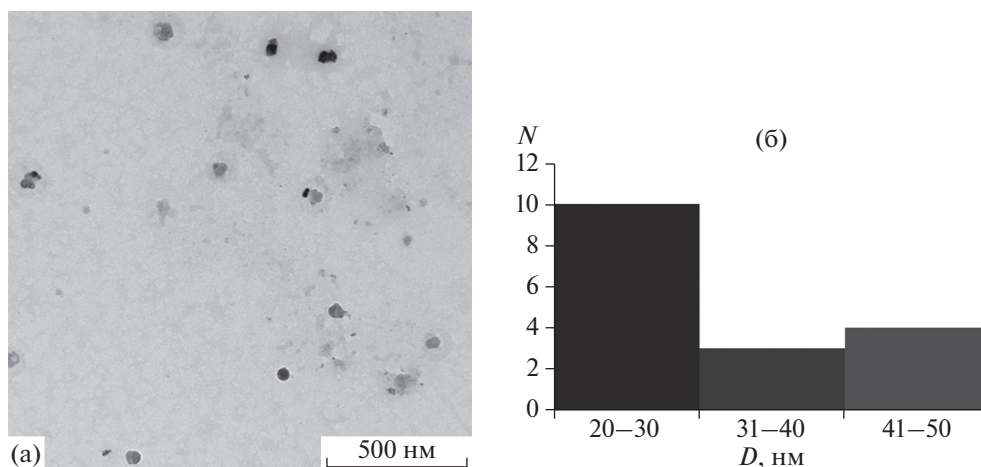


Рис. 2. ПЭМ-изображение образца  $YVO_4$  в желатиновом слое (а); гистограмма распределения частиц ( $N$  – количество) по размерам (б).

использованием степенного кинетического уравнения  $d = (k\tau)^n$  [15], представлены в табл. 2.

При термоокислении гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  значение  $n_{cp} < 0.5$  (0.29 и 0.30 соответственно), что свидетельствует о том, что в данных температурных интервалах определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе [15].

Эффективная энергия активации процесса окисления  $YVO_4/InP$  составляет порядка 190 кДж/моль. Это несколько ниже энергии активации собственного термоокисления  $InP$  (270 кДж/моль), что типично для реакции твердое–твердое без каталитического эффекта и указывает на транзитный характер действия хемостимулятора в рассматриваемом процессе [15]. Эффективная энергия активации процесса окисления  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  составляет примерно 50 кДж/моль. Малое значение энергии в сравнении с эталонным процессом может быть связано с разложением ванадата-фосфата, в результате которого образуются фосфатные фрагменты, сразу встраивающиеся в формирующуюся пленку, а также с образованием оксида ванадия (V), являющегося катализатором термического окисления полупроводников  $A^{III}B^V$ , что может приво-

дить к реализации каталитической составляющей механизма процесса [15].

Относительный прирост толщины пленки  $g$  в процессе хемостимулированного термоокисления  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  по сравнению с собственным окислением полупроводника рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{\Delta d_{BiP_xV_{1-x}O_4/InP} - \Delta d_{InP}}{\Delta d_{InP}} \times 100\%,$$

где  $\Delta d_{BiP_xV_{1-x}O_4/InP}$  – изменение толщины пленки, сформированной в процессе термоокисления исследуемых гетероструктур с нанесенным слоем хемостимулятора за вычетом его толщины, а  $\Delta d_{InP}$  – изменение толщины оксидной пленки при собственном окислении фосфида индия. Для окисленных гетероструктур  $YVO_4/InP$  проводился аналогичный расчет (табл. 2 и 3).

При использовании хемостимулятора-модификатора  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  во всем температурно-временном диапазоне имеет место увеличение толщины формируемой пленки в среднем на 70–248% по сравнению с собственным окислением  $InP$ . Данный эффект, видимо, связан как с

Таблица 2. Кинетические параметры уравнения  $d = (k\tau)^n$  для процессов термоокисления гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$

Модификатор, хемостимулятор-модификатор	Температурный интервал окисления, °C	$n_{cp} \pm \Delta n$ , $nm^{1/n} \cdot min^{-1}$	Эффективная энергия активации, кДж/моль	Максимальное относительное увеличение толщины пленок, %
$YVO_4/InP$	475–550	$0.29 \pm 0.01$	190	49
$BiP_xV_{1-x}O_4/InP$	490–570	$0.30 \pm 0.01$	50	248
$InP$ (эталон)	475–575	$0.48 \pm 0.02$	270	–

**Таблица 3.** Относительное увеличение толщины оксидной пленки при термическом оксидировании гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  в сравнении с эталоном  $InP$ 

Образец	Относительное увеличение толщины в зависимости от времени оксидирования, %						
	T, °C	t, мин					
		10	20	30	40	50	60
$YVO_4/InP$	530	–	25	31	30	37	49
	570	–	19	16	23	28	38
$BiP_xV_{1-x}O_4/InP$	530	70	78	77	74	77	91
	570	62	87	117	191	212	248

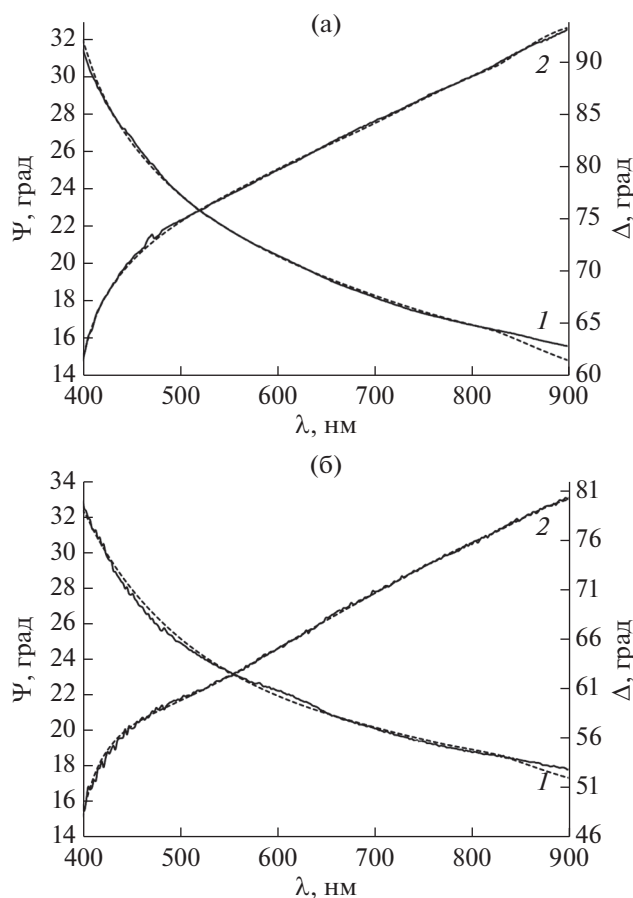
встраиванием готовых изоструктурных фосфатных и ванадатных группировок в растущие пленки, так и с эффективным хемостимулирующим действием катионной составляющей ванадата-фосфата. Наличие в пленках хемостимулятора с ярко выраженным каталитическим механизмом действия  $V_2O_5$  (данные РФА приведены ниже) при значительном снижении эффективной энергии активации и большом относительном приросте толщины пленок на протяжении всего процесса позволяет говорить о возможной каталитической составляющей механизма оксидирования.

Поскольку оксид иттрия  $Y_2O_3$  не обладает хемостимулирующей активностью при термическом оксидировании фосфида индия, нет смысла говорить о транзитной передаче кислорода от  $Y_2O_3$  компонентам полупроводника. Небольшое относительное увеличение толщины пленок (16–49%) в сравнении с эталоном при незначительном снижении эффективной энергии активации процесса оксидирования гетероструктур  $YVO_4/InP$  может быть связано с предварительным модифицированием поверхности  $InP$  ванадатными группировками  $VO_4^{3-}$ , которые в силу своей изоструктурности  $PO_4^{3-}$  являются готовыми структурными элементами формирующегося полифосфатного каркаса пленок.

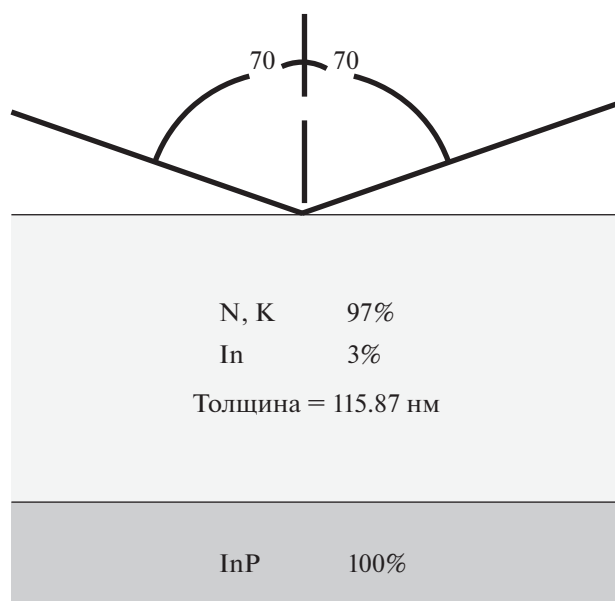
Согласно данным спектральной эллисометрии пленок, сформированных в процессе термооксидирования гетероструктур  $YVO_4/InP$  и  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ , наблюдается хорошее совпадение экспериментальных спектров параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  с рассчитанными с использованием классической модели Коши с нормальным законом дисперсии (рис. 3). Это свидетельствует о корректном описании оптических постоянных исследуемых тонких пленок моделью Коши [20]. Разница в толщинах сформированных пленок, измеренных на лазерном и спектральном эллисометрах, не превышает 2–3 нм, что подтверждает применимость модели Коши и возможность использо-

вания лазерной экспресс-диагностики синтезируемых пленок.

Необходимо отметить, что, согласно модели Бругемана [21], сформированные в процессе термооксидирования гетероструктур  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  пленки являются слабопоглощающими в диапа-



**Рис. 3.** Измеренные (сплошные линии) и рассчитанные по модели Коши (штриховые линии) спектры эллисометрических параметров  $\Psi$  (1) и  $\Delta$  (2) для гетероструктуры: а –  $YVO_4/InP$ , оксидированной в режиме 500°C, 60 мин; б –  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ , оксидированной в режиме 490°C, 20 мин.



**Рис. 4.** Модель гетерогенной среды для образца  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ , окисленного в режиме  $550^\circ\text{C}$ , 60 мин.

зоне длин волн 450–900 нм ( $k \leq 0.1$ ), а содержание индия не превышает 3% при температуре  $550^\circ\text{C}$  (рис. 4).

На дифрактограмме пленки, сформированной при окислении гетероструктуры  $\text{YVO}_4/\text{InP}$  в

режиме  $475^\circ\text{C}$ , 60 мин, фиксируются рефлексы подложки, ванадата иттрия и оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  (табл. 4, рис. 5). Фосфаты явно не идентифицированы, что может быть связано с их некристаллическим состоянием вследствие температуры окисления менее  $500^\circ\text{C}$ . Однако на их присутствие может указывать широкий рефлекс в интервале углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $15^\circ$ .

В состав пленок, сформированных при термоокислении гетероструктур  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ , согласно данным РФА входят ванадат висмута  $\text{BiVO}_4$ , фосфат индия  $\text{InPO}_4$  и фосфат висмута  $\text{BiPO}_4$ , оксиды ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  (табл. 4, рис. 6). Высокое содержание целевых продуктов  $\text{InPO}_4$  и  $\text{BiPO}_4$  свидетельствует о проявлении как хемостимулирующего (эффективная передача кислорода индию и фосфору, за счет которой блокируется диффузия неокисленного индия в растущие пленки), так и модифицирующего (за счет непосредственного встраивания фосфатных и ванадатных группировок в пленку) воздействия ванадат-фосфата висмута на термическое окисление  $\text{InP}$ . Присутствие в пленках оксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  в течение всего процесса подтверждает каталитический характер передачи кислорода от  $\text{V}_2\text{O}_5$  компонентам подложки полупроводника [15].

**Таблица 4.** Состав пленок, сформированных в процессе термоокисления гетероструктур  $\text{YVO}_4/\text{InP}$  и  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ , по данным РФА

Гетероструктура, режим термоокисления	$d_{hkl}$ , Å	$2\theta$ , град	Фаза
$\text{YVO}_4/\text{InP}$ , $475^\circ\text{C}$ , 60 мин	3.54856	25.074	$\text{YVO}_4(200)$
	2.93354	30.447	$\text{In}_2\text{O}_3(111)$
	1.46839	63.28	$\text{InP}(400)$
$\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ , $530^\circ\text{C}$ , 60 мин	4.9341	8.261	$\text{V}_6\text{O}_{13}$
	4.6509	8.764	$\text{InVO}_4$
	4.3760	9.316	$\text{V}_2\text{O}_5$
	3.7284	10.939	$\text{InPO}_4$
	3.475	11.71	$\text{BiPO}_4$
	2.9189	13.986	$\text{In}_2\text{O}_3$
	1.4665	28.047	$\text{InP}$
$\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ , $570^\circ\text{C}$ , 60 мин	4.3883	9.290	$\text{V}_2\text{O}_5$
	3.7356	10.918	$\text{InPO}_4$
	2.935	13.86	$\text{InP}$
	1.9029	21.527	$\text{InVO}_4$
	1.8642	21.979	$\text{InPO}_4$
	1.6454	24.945	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
	1.4665	28.047	$\text{InP}$

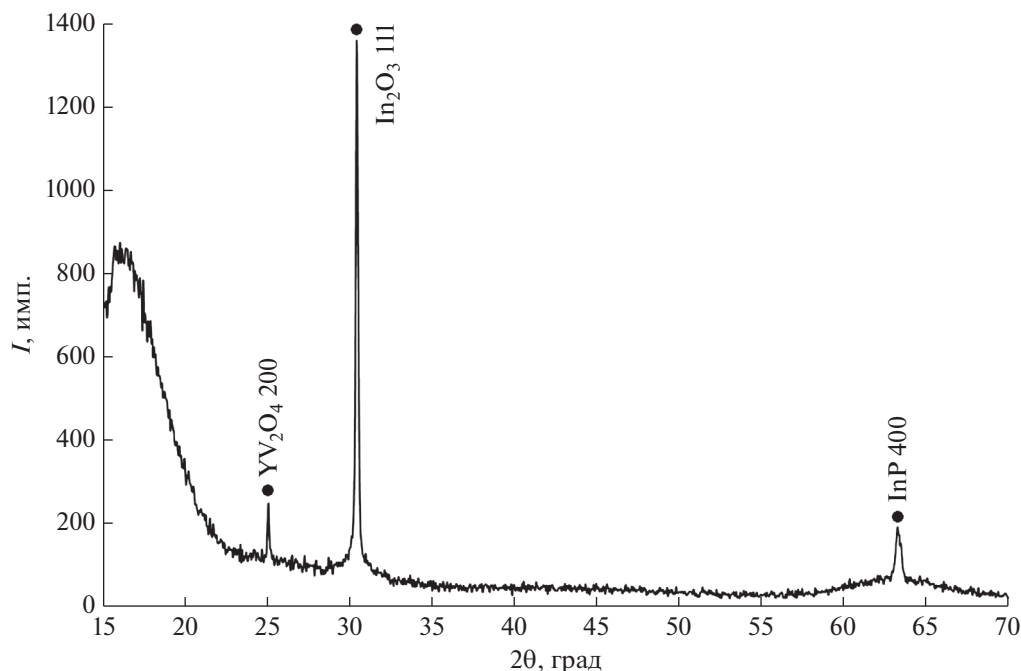


Рис. 5. Диффрактограмма образца  $YVO_4/InP$ , оксидированного в режиме  $475^\circ C$ , 60 мин.

Оже-профили распределения компонентов в образце  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ , полученном при оксидировании в режиме  $530^\circ C$ , 60 мин (рис. 7), подтверждают высокое содержание кислорода по всей глубине пленки (до 50%). Это свидетельствует об отсутствии неокисленных компонентов в пленке, в том числе и индия, что говорит об эффективном блокировании отрицательного канала связи собственного термооксидирования  $InP$ , приводящего к накоплению неокисленного индия. Поверхность пленки обеднена летучим компонентом – фосфором, что, возможно, связано с его небольшим количеством за счет испарения в виде оксидов и пределом обнаружения элементов методом электронной оже-спектроскопии. Наличие в поверхностном слое второго компонента подложки – индия – подтверждает его значительную диффузию в слой хемостимулятора-модификатора. Симбатный ход профилей висмута и ванадия (соотношение  $Bi : V$  составляет фактически 1 : 1) на протяжении всей пленки при большом содержании кислорода коррелирует с данными РФА о наличии в пленке ванадата висмута  $BiVO_4$ . При дальнейшем продвижении вглубь пленки висмут и индий существуют уже и в виде фосфатов (данные РФА). Таким образом, данные оже-спектроскопии и РФА подтверждают интенсивное формирование ванадатно-фосфатного каркаса в процессе термооксидирования  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ .

Изучение морфологии поверхности неоксидированной гетероструктуры  $YVO_4/InP$  методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 8)

при области сканирования  $2.5 \times 2.5$  мкм показало, что перепад высот нанесенного слоя модификатора составляет  $\sim 2$  нм. Среднеарифметическая шероховатость  $S_a$  невелика и равна 0.597 нм. Высота профиля поверхности гетероструктуры  $YVO_4/InP$ , оксидированной в режиме  $475^\circ C$ , 60 мин, колеблется в районе 4.5 нм и характеризуется перепадом до 3 нм (рис. 9). Среднеарифметическая шероховатость образца составляет 0.961 нм. АСМ-изображение поверхности гетероструктуры  $YVO_4/InP$  (рис. 10), оксидированной в режиме  $530^\circ C$ , 60 мин, свидетельствует о том, что с ростом температуры оксидирования формируются пленки с ярко выраженным рельефом. Максимальная высота рельефа составляет 270 нм, перепад высот достигает 160 нм, среднеарифметическая шероховатость – 26.786 нм. Для неоксидированной гетероструктуры  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$  перепад высот составляет порядка 20 нм, размер отдельных кристаллитов находится в интервале 10–130 нм (рис. 11). Для гетероструктур  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ , сформированных в процессе термооксидирования при  $530^\circ C$ , наблюдается уменьшение перепада высот от 40 до 10 нм при изменении времени оксидирования от 30 до 60 мин (рис. 12). При времени оксидирования 30 мин отдельные зерна четко дифференцируются, а при времени 60 мин ярко выражена агломерация зерен, размер которых находится в диапазоне 20–120 нм.

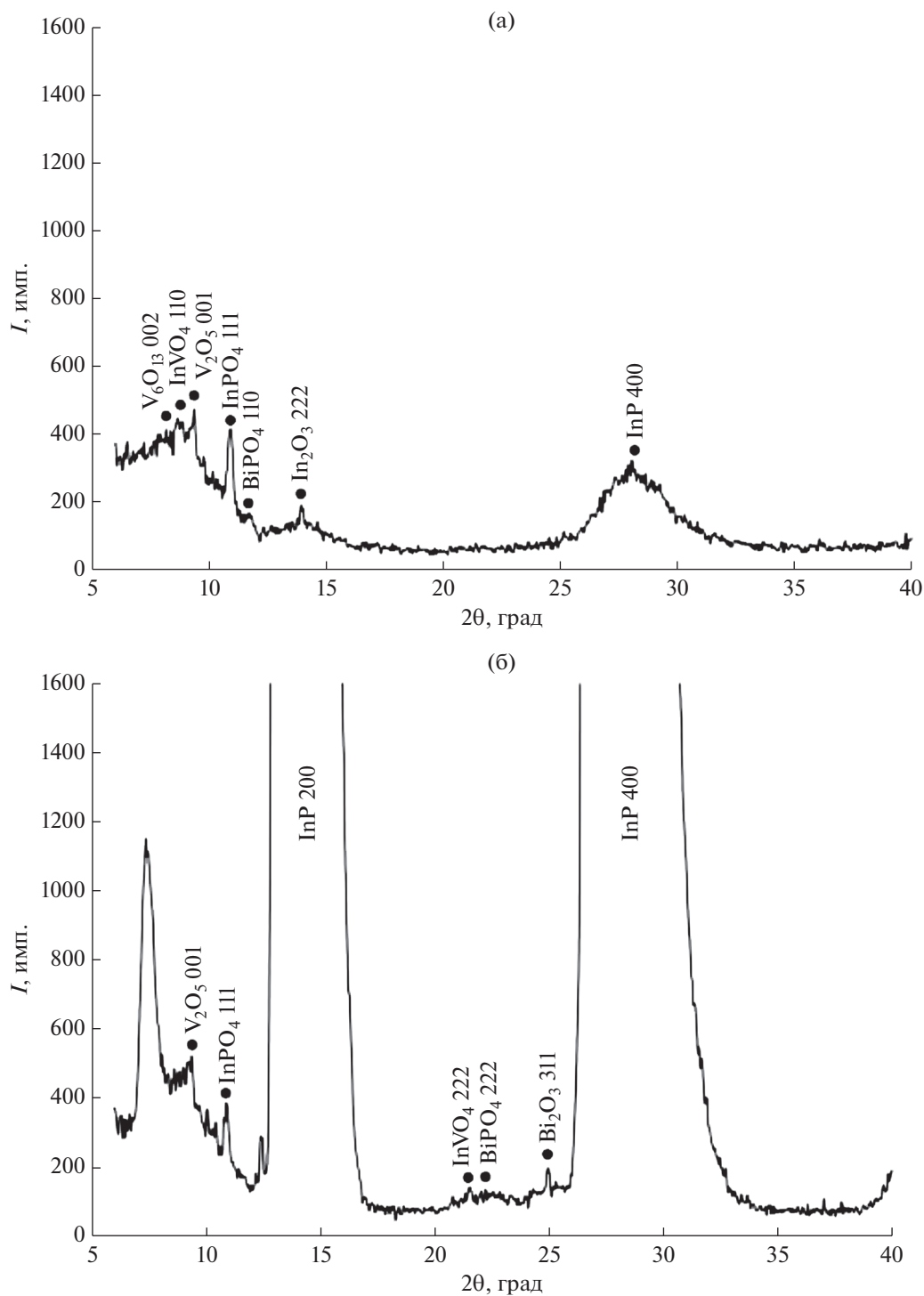


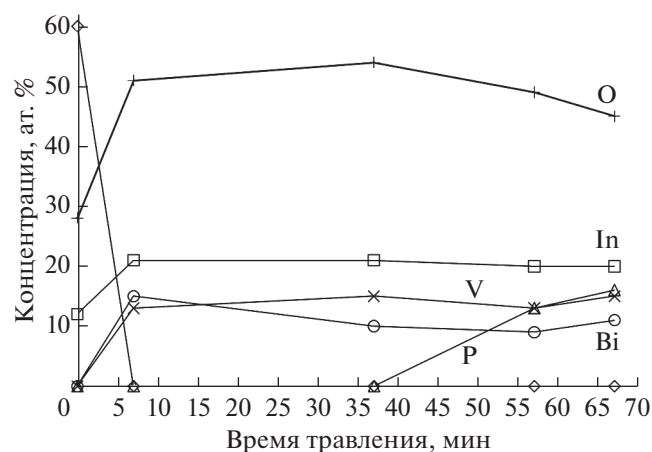
Рис. 6. Дифрактограммы образца  $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ , окисленного в течение 60 мин при 530 (а) и 570°C (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окислирование гетероструктуры  $YVO_4/InP$  фактически представляет собой собственное окислирование фосфида индия, поскольку оксид иттрия не способен передавать кислород компо-

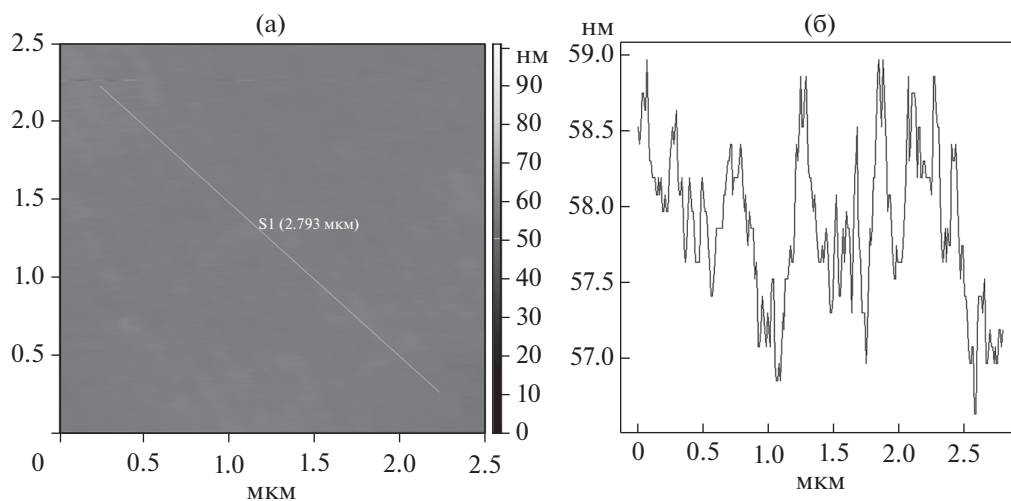
нентам подложки. Наличие еще до окислирования на поверхности полупроводника ванадатных групп, изоструктурных фосфатам, способствует более быстрому формированию ванадатно-фосфатного каркаса и препятствует испарению летучего компонента полупроводника.



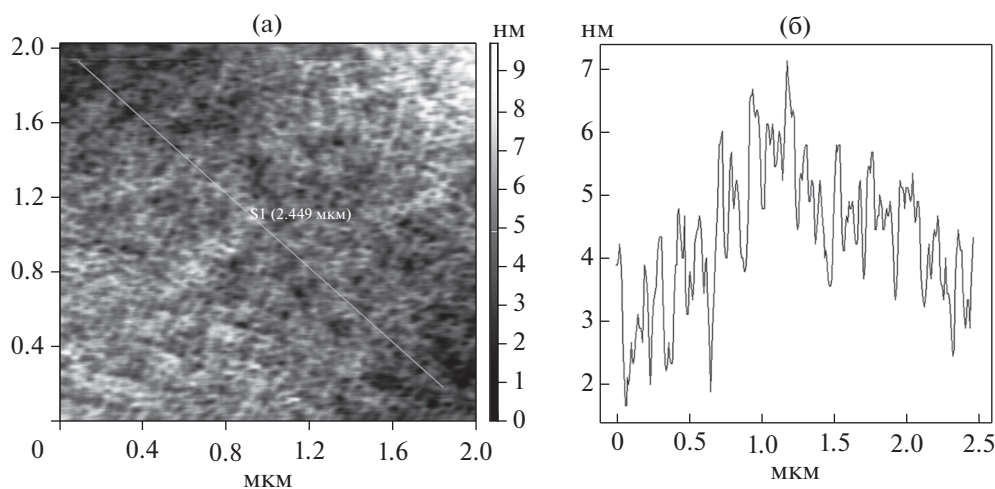


**Рис. 7.** Оже-профили распределения элементов в пленке, сформированной при оксидировании гетероструктуры  $\text{Bi}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$  в режиме  $530^\circ\text{C}$ , 60 мин.

Оксидирование фосфида индия с наноразмерным слоем ванадата-фосфата висмута на поверхности приводит к значительному снижению эффективной энергии активации ( $\sim 50$  кДж/моль) по сравнению с собственным оксидированием  $\text{InP}$  ( $\sim 270$  кДж/моль), что свидетельствует об эффективном хемостимулирующем воздействии на процесс термоокислирования  $\text{InP}$  за счет катионной составляющей и модифицирующем воздействии за счет встраивающихся в формирующуюся пленку изоструктурных фосфатных и ванадатных фрагментов. Состав и оптические свойства пленок подтверждают эффективное блокирование диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки, а с учетом присутствия в них  $\text{V}_2\text{O}_5$  (хемостимулятора-катализатора) при значительном снижении эффективной энергии активации и большом относительном приросте толщины на



**Рис. 8.** АСМ-изображение ( $2.5 \times 2.5$  мкм) поверхности неокисленной гетероструктуры  $\text{YVO}_4/\text{InP}$ : а – топография; б – профиль.



**Рис. 9.** АСМ-изображение ( $2 \times 2$  мкм) поверхности гетероструктуры  $\text{YVO}_4/\text{InP}$ , оксидированной в режиме  $475^\circ\text{C}$ , 60 мин: а – топография; б – профиль.

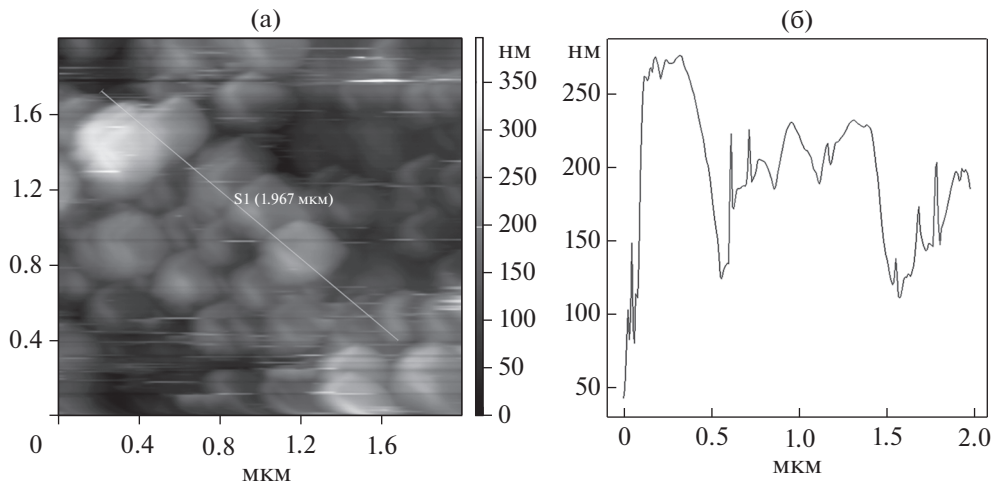


Рис. 10. АСМ-изображение ( $1 \times 1 \mu\text{м}$ ) поверхности гетероструктуры  $\text{YVO}_4/\text{InP}$ , окисленной в режиме  $530^\circ\text{C}$ , 60 мин: а – топография; б – профиль.

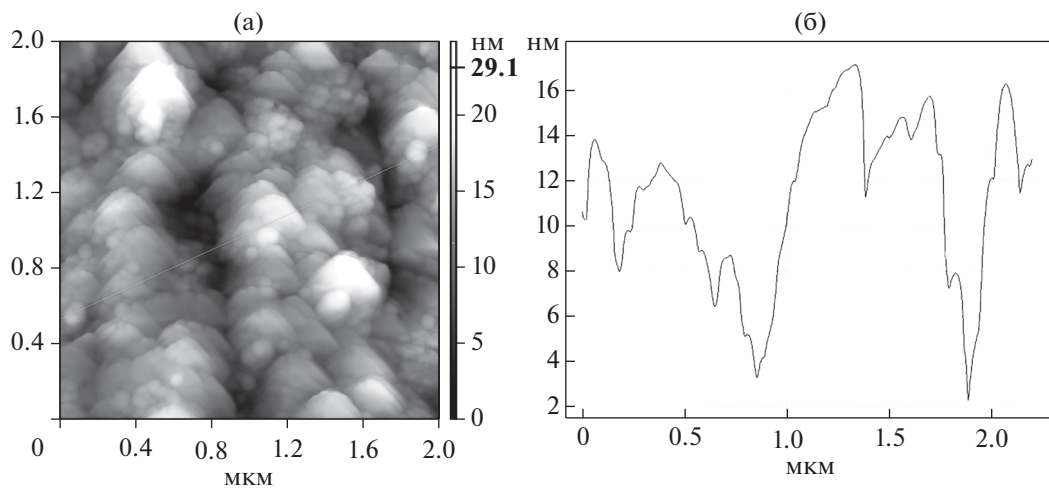


Рис. 11. АСМ-изображение ( $2 \times 2 \mu\text{м}$ ) поверхности неокисленной гетероструктуры  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ : а – топография; б – профиль.

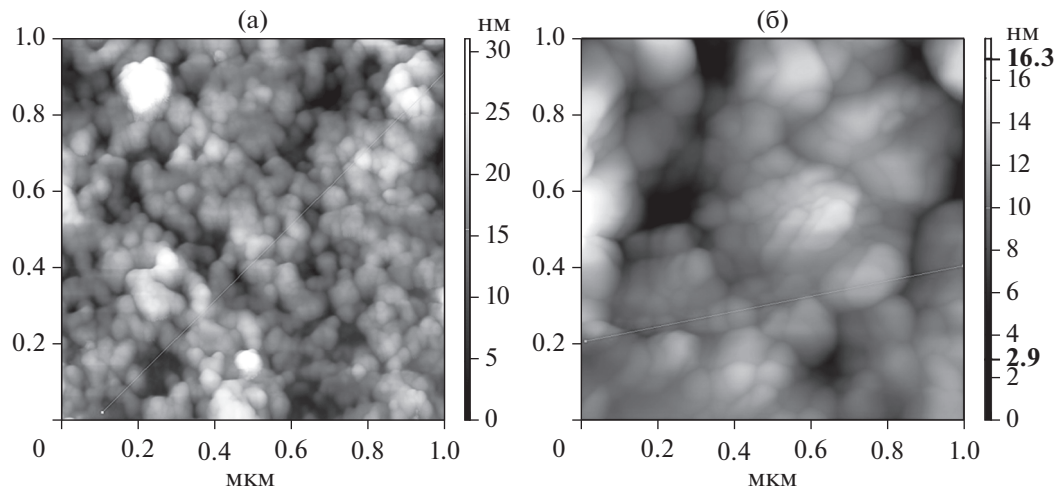


Рис. 12. АСМ-изображение ( $1 \times 1 \mu\text{м}$ ) поверхности пленки, сформированной при окислении гетероструктуры  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$  в режиме  $530^\circ\text{C}$ , 30 (а) и 60 мин (б).

протяжении всего процесса можно предположить и каталитическую составляющую механизма окисления.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00354а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urteaga M., Griffith Z., Seo M., Hacker J., Rodwell M.J.W.* // *Proceed. IEEE*. 2017. V. 105. № 6. P. 1051. <https://doi.org/10.1109/jproc.2017.2692178>
2. *Александров П.* // *Компоненты и технологии*. 2005. № 9. С. 174.
3. *Luryi S., Kastalsky A., Gouzman M., Lifshitz N., Semyonov O., Stanacevic M., Subashiev A., Kuzminsky V., Cheng W., Smagin V., Chen Z., Abeles J.H., Chan W.K., Shellenbarger Z.A.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2010. V. 622. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.07.042>
4. *Чистохин И.Б., Журавлев К.С.* // *Успехи прикладной физики*. 2015. Т. 3. № 1. С. 85.
5. *Gong X., Ivana, Chin H.-C., Zhu Z., Lin Y.R., Ko C.H., Wann C.H., Yeo Y.C.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010. V. 14. № 3. P. H117. <https://doi.org/10.1149/1.3526139>
6. *Sasaki S., Tateno K., Zhang G., Pigot H., Harada Y., Saito S., Fujiwara A., Sogawa T., Muraki K.* // *Jpn J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. № 4S. P. 04DN04. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.04DN04>
7. *Tsakyridis A., Alexoudi T., Miliou A., Pleros N., Vagionas C.* // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. № 7. P. 1821. <https://doi.org/10.1364/OL.44.001821>
8. *Ahmad S.R.* *Laser Ignition of Energetic Materials*. John Wiley & Sons Ltd, 2015. 425 p.
9. *Ünlü H., Horing N.J.M., Dabowski J.* *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices. Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications*. Springer Science LCC, 2015. 674 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4>
10. *Zdansky K.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. V. 6. № 1. P. 490. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-490>
11. *Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б.* // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36. № 3. С. 360.
12. *Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И.* // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. № 7. С. 87.
13. *Punkkinen M.P.J., Laukkanen P., Lång J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Väyrynen I.J., Vitos L.* // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. P. 195329. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195329>
14. *Nelson A., Geib K., Wilmsen W.C.* // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. № 7. P. 4134. <https://doi.org/10.1063/1.332547>
15. *Томина Е.В., Миттова И.Я., Сладкопеевцев Б.В., Кострюков В.Ф., Самсонов А.А., Третьяков Н.Н.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. Т. 20. № 2. С. 184. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>
16. *Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопеевцев Б.В.* // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3. № 2. С. 116.
17. *Пенской П.К., Кострюков В.Ф., Куцев С.В., Кузнецова И.В., Пиштанчик В.Р., Миттова И.Я.* // *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 10. С. 1639.
18. Патент 2548089 (РФ) Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия. / ВГУ. Томина Е.В., Миттова И.Я., Бурица Н.А., Сладкопеевцев Б.В. // 2015. Бюл. № 10.
19. *Сангвал К.* *Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение*. М.: Мир, 1990. 496 с.
20. *Миттова И.Я., Швец В.А., Томина Е.В., Сладкопеевцев Б.В., Третьяков Н.Н., Лапенко А.А.* // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49. № 2. С. 173.
21. *Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рышлицкий С.В., Михайлов Н.Н.* // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 91.

## Influence of $\text{YVO}_4$ and $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ Nanoscale Layers on the InP Surface on the Thermal Oxidation of a Semiconductor, Phase Composition and Film Morphology

E. V. Tomina<sup>1,2,\*</sup>, B. V. Sladkopevtsev<sup>1</sup>, I. Ya. Mittova<sup>1</sup>, S. S. Kopytin<sup>1</sup>, V. A. Baranova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

<sup>2</sup>Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, 394087 Russia

\*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

A strong chemostimulating and modifying effect of  $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$  on the process of InP thermal oxidation, which consists in blocking the diffusion of unoxidized In into the forming films and the intensive formation of a vanadate-phosphate skeleton, has been established. The presence of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in the synthesized films, which has catalytic activity in the processes under study, with effective activation energy of about 50 kJ/mol and a large relative increase in thickness throughout the entire process, suggests the catalytic component of the oxidation mechanism. The formation of the phosphate skeleton of the films during the  $\text{YVO}_4/\text{InP}$  oxidation is due to the secondary interactions of the semiconductor oxidized components, similar to the mechanism of intrinsic oxidation of indium phosphide.

**Keywords:** nanosized films, nanopowders, thermal oxidation, indium phosphide, yttrium orthovanadate, bis-muth vanadate-phosphate.