

СОБСТВЕННОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ GaP КАК ОСНОВА ВЫБОРА ФУНКЦИЙ ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ

© 2017 Б. В. Сладкопепцев, И. Я. Митгова, Е. В. Томина, А. Н. Лукин, А. И. Донцов,
А. А. Соловьёва, М. А. Климова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018, Воронеж, Россия
e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.07.2017 г.

Аннотация. Установлено, что термоокисление GaP кислородом при 650–750 °С приводит к формированию наноразмерных, толщиной не более 100 нм (СЭ, РЭМ), плёнок состава GaPO₄ и Ga(PO₃)₃ с небольшим содержанием Ga₂O₃ (РФА, ИКС). На их неоднородной поверхности присутствуют поры (АСМ, РЭМ), связанные с испарением P₂O₅. GaP отличается от InP и GaAs формированием регулярных плёнок собственного оксида при более высоких температурах (от 650 °С), отсутствием в них неокисленных компонентов подложки (ОЭС) и диэлектрическими свойствами. Для снижения температуры, увеличения скорости роста, достижения требуемой морфологии поверхности и варьирования в широких пределах оптических и электрофизических свойств предложено хемостимулированное термоокисление GaP.

Ключевые слова: фосфид галлия, термоокисление, наноразмерные плёнки.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфид галлия, как и другие полупроводники A^{III}B^V, востребован и перспективен для создания высокотемпературных устройств и фотодиодов, чувствительных в УФ области спектра [1, 2], фотоприемников [3] и светоизлучающих приборов на основе квантовых точек [4].

В [5] говорится об образовании в любых условиях собственного термоокисления GaP – мягких, средних и жестких – плёнок, состоящих только из GaPO₄, и о возможном образовании Ga(PO₃)₃ с последующей трансформацией в ортофосфат. Но эти сведения, основанные на данных рамановской спектроскопии и результатах термодинамического расчета, были получены только для анодных плёнок с последующим отжигом, и не могут быть в полной мере отнесены к термическому оксиду нанометрового масштаба толщины. Ясно, что в этом случае приходится иметь дело с объектами, гораздо более далекими от равновесия, что может приводить к образованию и других фаз, влияющих на качество гетероструктур.

Поэтому цель настоящей работы – установить особенности собственного термоокисления GaP по сравнению с GaAs и InP и обосновать рекомендации по выбору хемостимуляторов, интен-

сифицирующих процессы формирования плёнок и модифицирующих их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полированные пластины n-GaP марки ФГЭСЧ (100), легированные серой с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее 3·10¹⁸ см⁻³. С целью удаления естественного оксида их обрабатывали травителем состава HNO₃ (ОСЧ ГОСТ 11125-84 72 %) : HCl (ХЧ ГОСТ 3118-77 35–36 %) = 1 : 3 в течение 1–2 минут, промывали в бидистиллированной воде и высушивали на воздухе. Окисление образцов проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500, с регулятором температуры ТРМ-10, точность ±1 °С) при температурах 650, 675, 700, 725 и 750 °С в течение 60 мин. Скорость потока кислорода составляла 30 л/ч. Для определения толщин сформированных плёнок использовали метод спектральной эллипсометрии (СЭ, Эллипс-1891), корректность которого была показана ранее для наноразмерных плёнок на GaAs и InP [6]. Состав плёнок на GaP определяли методами рентгенофазового анализа (РФА, ARL X'TRA, Cu K_{α1} с λ = 1.540562 Å) и ИК спектроскопии (ИКС, ИК-Фурье спектрометр Vertex 70 с приставкой ATR Platinum) с идентификацией фаз

по картотеке ASTM [7] и расшифровкой ИК спектров пропускания на основе [8]. Морфологию поверхности плёнок исследовали методами атомно-силовой (АСМ, Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером HA_NC Etalon, полуконтактный режим) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, JEOL JSM-6380LV). Методом РЭМ изучали сколы образцов с целью контроля данных СЭ. Исследование тонкой структуры спектра Ga проводили методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100 (точность $\pm 10\%$) с послойным травлением плёнок ионами аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В известной работе [9] контроль толщины плёнок, сформированных в результате термоокисления GaP, проводился методом одноволновой лазерной эллипсометрии (ЛЭ L117, $\lambda = 632.8$ нм), однако точность его весьма сомнительна из-за прозрачности GaP для оптического излучения с длиной волны более 500 нм [3]. Более корректно использование метода СЭ, позволяющего работать в достаточно широком спектральном диапазоне. Для исследуемых плёнок рабочим диапазоном была выбрана область длин волн 350–550 нм, ограниченная рабочей спектральной областью эллипсометра (нижняя граница) и краем собственного поглощения GaP (верхняя граница). Именно в этом диапа-

зоне удалось добиться наиболее адекватного описания и сходимости экспериментальных и рассчитанных по модели Коши спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ как для эталона (свежеобработанная в травителе согласно вышеприведенной методике чистая пластина GaP, рис. 1), так и для всех сформированных в различных режимах плёнок (рис. 2 *a, b*). Для самой низкой из выбранного диапазона температуры 650 °С толщина выращенной за 60 мин плёнки составляет всего 12 нм, в связи с чем собственное окисление GaP при температурах менее 650 °С нецелесообразно. По данным СЭ для наноразмерных плёнок, сформированных в режиме 725 °С, 60 мин, экспериментальные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ хорошо совпадают с рассчитанными по модели Коши (рис. 2*b*). Для 20 мин сходимость спектров несколько хуже, что может быть связано с несовершенством плоскости пленки. Корректность определения толщин плёнок методом СЭ подтверждается результатами РЭМ (рис. 3*a*): толщина пленки, сформированной окислением GaP в режиме 725 °С, 60 мин, составляет 81 (СЭ) и 80 (РЭМ) нм соответственно.

При эллипсометрических исследованиях тонких плёнок необходим учёт характеристик их поверхности, т.к. высокая пористость и/или шероховатость могут серьёзно исказить результаты измерений вследствие рассеяния излучения. В [10] от-

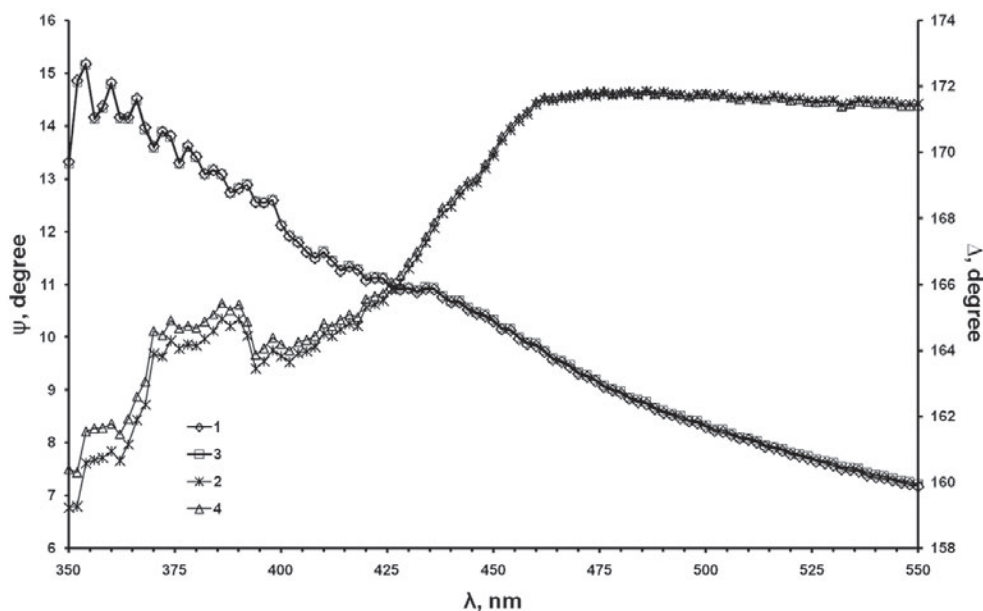


Рис. 1. Измеренные (1, 2) и рассчитанные (3, 4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров ψ (1, 3) и Δ (2, 4) для образца GaP до окисления (эталон)

[Fig. 1. Measured (1, 2) and calculated (3, 4) in the Cauchy model spectra of the ellipsometric parameters ψ (1, 3) and Δ (2, 4) for a sample GaP before oxidation (standard)]

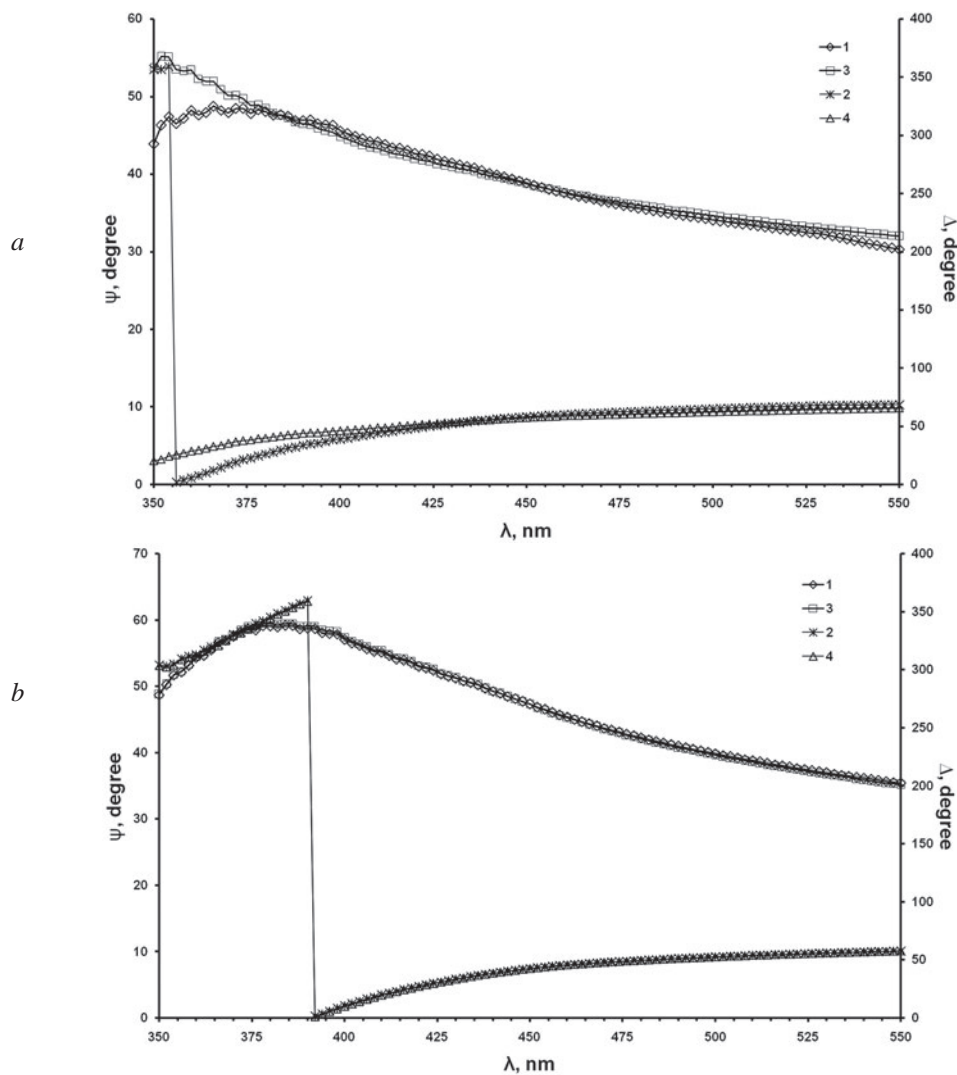


Рис. 2. Измеренные (1, 2) и рассчитанные (3, 4) по модели Коши спектры эллипсометрических параметров ψ (1, 3) и Δ (2, 4) для образцов GaP, окисленных в режимах: 725 °C, 20 мин (a) и 725 °C, 60 мин (b)

[**Fig. 2.** Measured (1, 2) and calculated (3, 4) in the Cauchy model spectra of the ellipsometric parameters ψ (1, 3) and Δ (2, 4) for a sample prepared by the thermal oxidation of GaP at 725 °C, 20 min (a) and 725 °C, 60 min (b)]

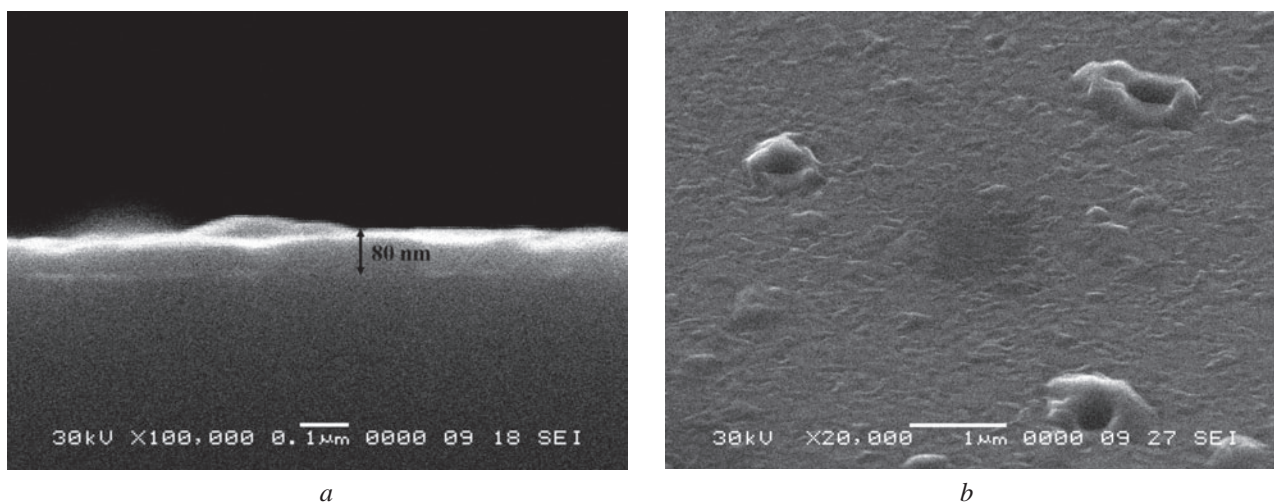


Рис. 3. Скол (a) и РЭМ-фотография поверхности (b) GaP, окисленного в режиме 725 °C, 60 мин
 [Fig. 3. Cross-sectional (a) and SEM image (b) of a GaP surface after thermal oxidation at 725 °C, 60 min]

мечается, что для синтезированных методом пиролиза аэрозолей плёнок ортофосфата галлия характерна сильно развитая поверхность. Для наших образцов морфология поверхности пленки (750 °С, 60 мин) отражает неоднородную структуру с явно выраженным выходом пор на поверхность (АСМ, рис. 4). Среднеарифметическая шероховатость составляет порядка 10 нм, шероховатость по 10 точкам – 70 нм. Максимальная глубина пор на линии профиля достигает 80 нм, что практически совпадает с толщиной пленки собственного оксида по данным СЭ (83 нм) и позволяет говорить об интенсивном процессе порообразования за счет испарения оксида фосфора. Этот процесс начинается уже при 725 °С: на РЭМ-изображении (рис. 3b) хорошо различимы поры, что связано с деструкцией плёнки. Таким образом, температура 750 °С является верхней границей диапазона, выше которой термоокисление GaP в кислороде нецелесообразно ввиду заметной деградации плёнок. Однако окисление в присутствии паров воды до 850 °С не приводит к порообразованию на поверхности пленки, а граница раздела пленка/подложка по данным [9] остается высокого качества. Испарение летучего компонента подложки характерно и для InP, однако здесь оно становится заметным при более низких температурах (от 550 °С и выше) [11].

По данным РФА пленки, синтезированные термоокислением GaP, состоят в основном из фосфатов GaPO₄, Ga(PO₃)₃. Ввиду малой (12 нм) толщины, отвечающей самой низкой из рассматриваемых

температур 650 °С, установление состава пленки методом РФА затруднительно. При окислении в режиме 675 °С, 30 мин фиксируются преимущественно ортофосфат галлия ($d_{hkl} = 2.90$, рис. 5a) и небольшое содержание метафосфата ($d_{hkl} = 2.72$, рис. 5a). О частичной аморфизации (или нахождении в стеклообразном состоянии) Ga(PO₃)₃ свидетельствует уширение в области углов 32–34 θ (рис. 5a). С возрастанием времени до 60 мин при той же температуре интенсивность и выраженность пика метафосфата с $d_{hkl} = 2.72$ (рис. 5b) увеличивается, то есть степень кристалличности Ga(PO₃)₃ повышается. Новые пики на дифрактограмме с $d_{hkl} = 4.25; 4.04; 3.36$ (рис. 5b), отвечающие GaPO₄, свидетельствуют о росте содержания GaPO₄ в пленке с течением времени.

Фазовый состав плёнки, сформированной при максимальных параметрах окисления 750 °С, 60 мин (рис. 5c), представлен в основном GaPO₄ ($d_{hkl} = 4.24; 4.03; 3.36; 2.44; 1.53$), Ga(PO₃)₃ не обнаружен, что вполне ожидаемо, из-за перехода последнего в ортофосфат, как более стабильный продукт на диаграмме состояния Ga–P–O [5]. Интенсивность пиков последнего ($d_{hkl} = 4.24$ и $d_{hkl} = 3.36$) увеличивается с ростом температуры от 675 до 750 °С. Помимо этого в пленке зафиксирован Ga₂O₃ ($d_{hkl} = 2.31; 1.37$), образующийся, по всей вероятности, в результате частичного разложения GaPO₄ или интенсивного испарения P₂O₅ при температурах выше 700 °С, ещё до начала образования фосфатов.

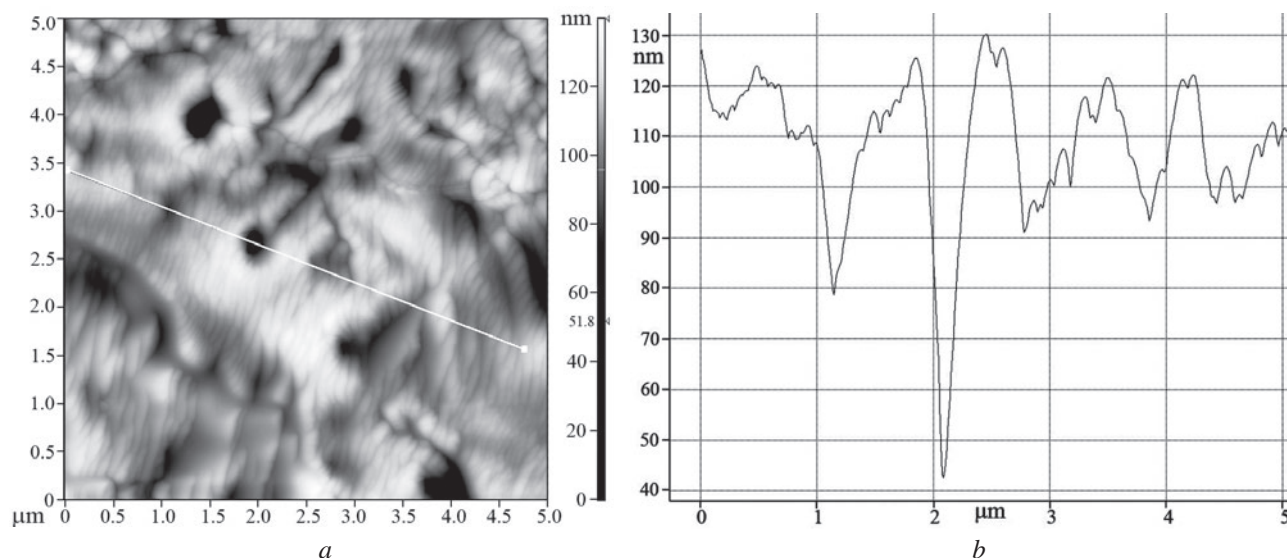


Рис. 4. АСМ-изображение (a) и профиль (b) поверхности GaP после термоокисления в режиме 750 °С, 60 мин. Область сканирования 5×5 мкм²

[Fig. 4. AFM image (a) and roughness profile (b) of a GaP surface after thermal oxidation at 750 °С, 60 min. Scan area 5×5 μm²]

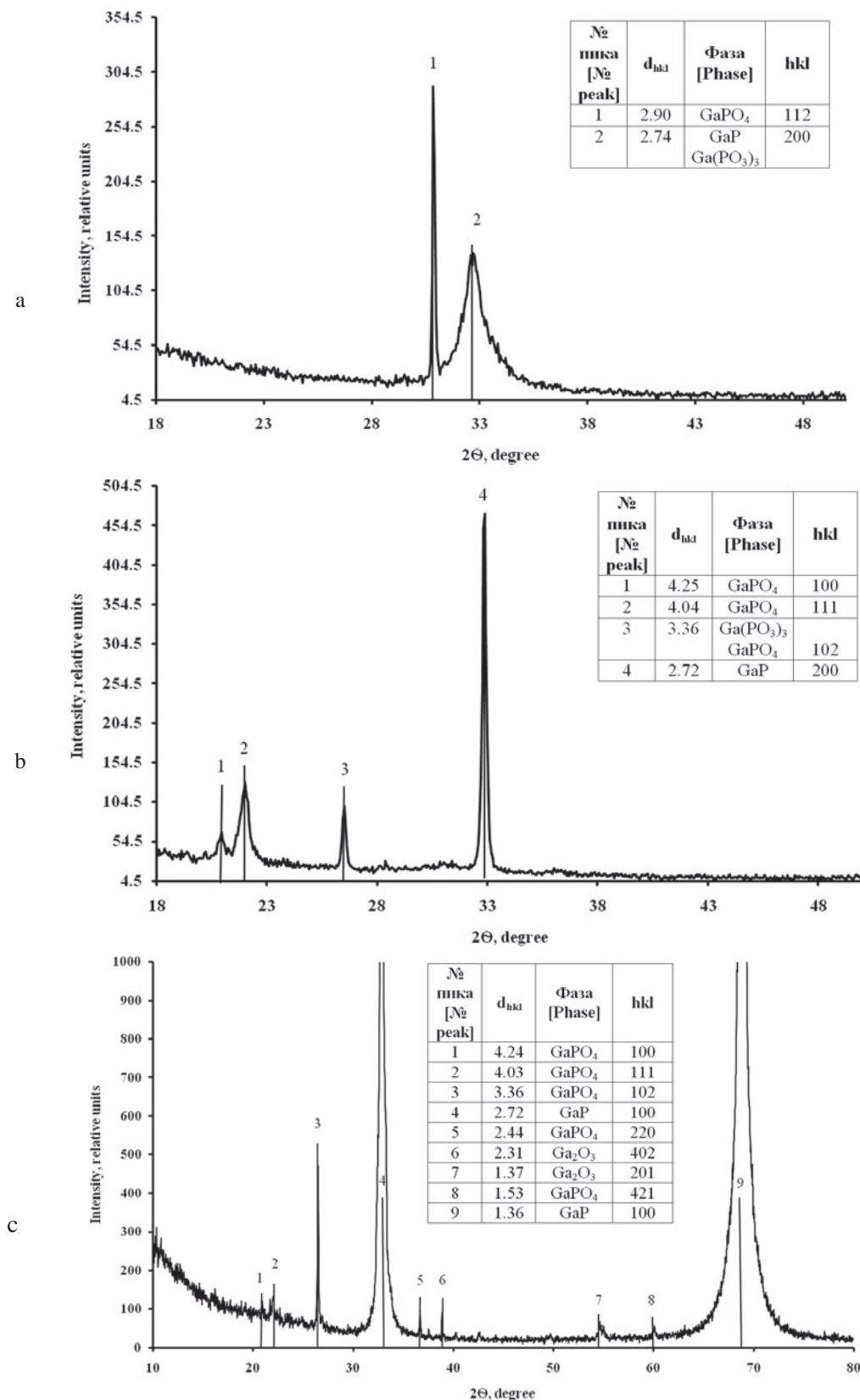


Рис. 5. Дифрактограммы образцов GaP, окисленных в режимах: а) 675 °С, 30 мин; б) 675 °С, 60 мин; в) 750 °С, 60 мин

[Fig. 5. X-ray diffraction patterns of GaP after thermal oxidation at: а) 675 °C, 30 min; б) 675 °C, 60 min; в) 750 °C, 60 min]

Преимущественное содержание фосфатов галлия в пленках подтверждается и данными ИКС (рис. 6). Для режимов 650 °С, 60 мин и 675 °С, 60 мин, фиксируются минимумы пропускания GaPO₄ ($\nu = 1190 \text{ см}^{-1}$) и Ga(PO₃)₃ ($\nu = 1170 \text{ см}^{-1}$). С ростом температуры до 700 °С количество минимумов пропускания увеличивается: появляются но-

вые полосы для GaPO₄ ($\nu = 1112 \text{ см}^{-1}$) и фиксируется наличие Ga₂O₃ ($\nu = 670 \text{ см}^{-1}$). Дальнейшее возрастание температуры приводит к усилению процесса фосфатообразования: увеличивается интенсивность имеющихся полос и появляются дополнительные для GaPO₄ с $\nu = 455 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 600 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1055 \text{ см}^{-1}$. Появление достаточно широкой по-

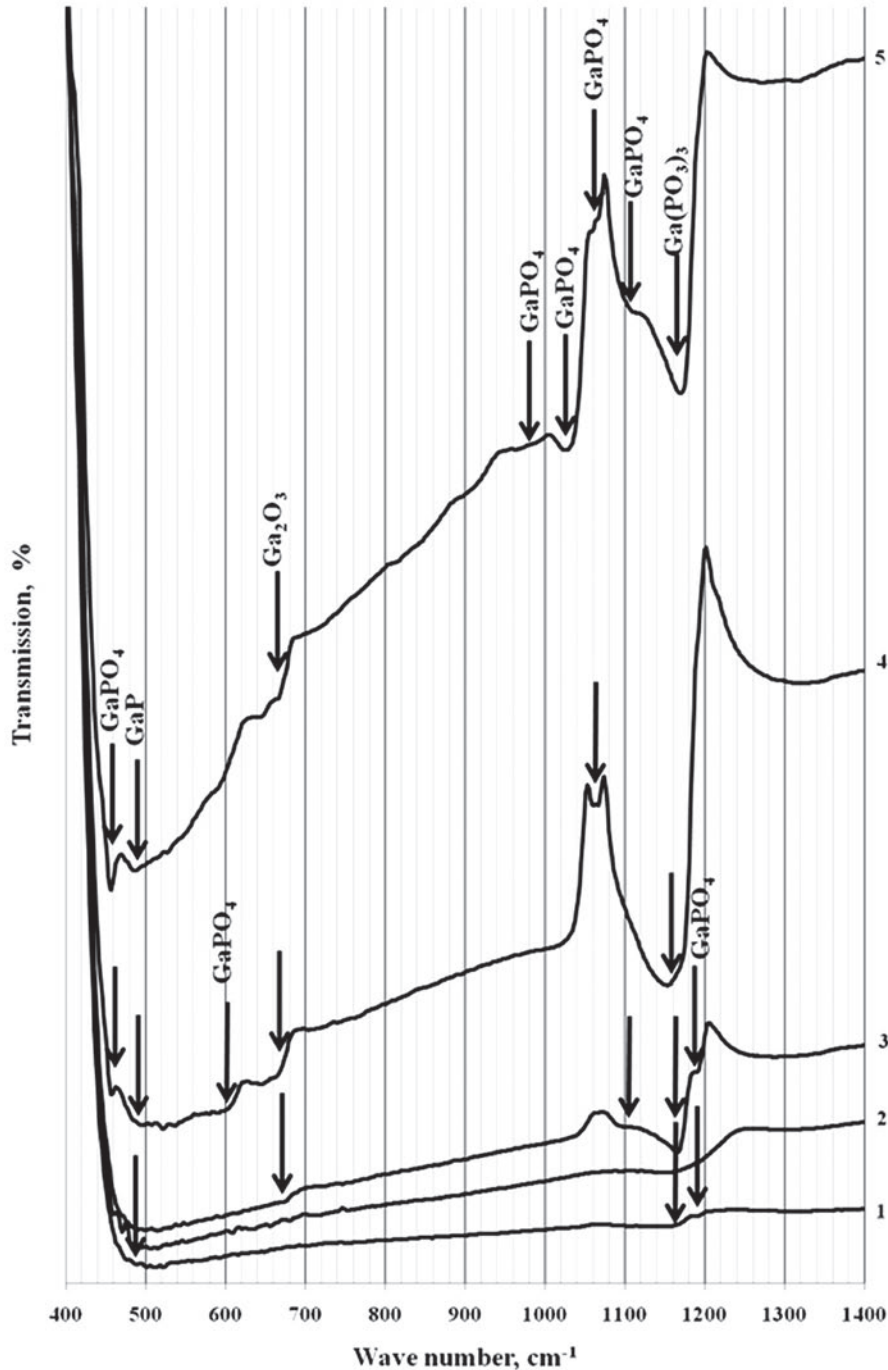


Рис. 6. ИК спектры образцов, сформированных собственным окислением GaP в течение 60 мин при температурах: 650 °С (1); 675 °С (2); 700 °С (3); 725 °С (4); 750 °С (5)

[**Fig. 6.** IR spectra of samples, formed by thermal oxidation of GaP during 60 min at temperatures: 650 °С (1); 675 °С (2); 700 °С (3); 725 °С (4); 750 °С (5)]

лосы поглощения в области частот 1080–1180 см⁻¹ можно связать с образованием полифосфатов и метафосфатов, имеющих стеклообразную структуру, и существованием некристаллического нестехиометрического фосфата галлия. При максимальной температуре 750 °С этот минимум дифференцируется на два (*кривая 5*), соответствующие GaPO₄ ($\nu = 1112 \text{ см}^{-1}$) и Ga(PO₃)₃ ($\nu = 1170 \text{ см}^{-1}$); дополнительно появляются частоты 970 и 1024 см⁻¹, отвечающие ортофосфату галлия. Помимо вышеперечисленных соединений в приведенном спектре отмечена полоса поглощения GaP ($\nu = 485 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, применение метода ИКС позволяет уточнить данные РФА и идентифицировать продукты, находящиеся в некристаллическом состоянии.

Поскольку GaPO₄ обладает диэлектрическими свойствами [10], естественно, что сформированные в данной работе плёнки собственного оксида, представленные в основном Ga(PO₃)₃ и GaPO₄, имеют аналогичные характеристики, что подтверждается значениями удельного сопротивления 10¹² Ом·см (окисление GaP в режиме 700 °С, 60 мин.).

На первый взгляд, окисление GaP должно быть во многом аналогично таковому для InP ввиду наличия одного и того же летучего компонента V^V и определённой аналогии химических свойств галлия и индия с точки зрения положения в Периодической системе. Из-за высокого сродства фосфора к кислороду возможно взаимодействие диффундирующих из подложки атомов P с оксидом элемента A^{III} с последующим накоплением компонента A^{III} в неокисленном состоянии, что подтверждается и данными термодинамического расчета: энергия Гиббса для реакции взаимодействия оксида галлия и фосфора с образованием галлия и пентаоксида фосфора при 1000 К составляет порядка -200 кДж/моль. Однако, согласно результатам наших исследований, а также ряда публикаций [5, 12] на данный момент нет свидетельств, подтверждающих этот факт. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния подтверждено, что стабильным разрезом на диаграмме состояния Ga–P–O является GaPO₄–GaP [5], что свидетельствует о формировании именно ортофосфата галлия в качестве продукта термоокисления GaP в кислороде. Отсутствие неокисленного Ga в исследуемых плёнках можно подтвердить их диэлектрическим характером (см. выше), а также данными ОЭС. Хотя этот метод и не позволяет напрямую идентифицировать фазовый состав, рассмотрение тонкой структуры спектра отдельных элементов позволяет качественно оценить изменение состава плёнки

по глубине. Из рис. 7 следует, что Оже-линия галлия с 1062–1063 эВ, характеризующая поверхность плёнки, соответствует спектру оксида галлия [13]; аналогичная картина сохраняется и через 5 минут после травления. Значительный сдвиг линии галлия в сторону больших энергий (1070 эВ) характерен для спектров 4–6. Средняя скорость травления ионами аргона и экспериментально определённая методами СЭ и РЭМ толщина плёнки говорят о том, что при времени травления 50 мин пройдена внутренняя граница раздела плёнка/подложка и данные линии однозначно отвечают GaP.

Таким образом, сравнивая процессы термического окисления GaAs, InP и GaP, можно выделить особенности, характерные именно для GaP:

1. Начало заметного термоокисления GaP с образованием наноразмерных плёнок при более высокой температуре (650 °С), чем для GaAs и InP (450 °С). Одним из объяснений этого могут служить энергетические характеристики кристаллов рассмат-

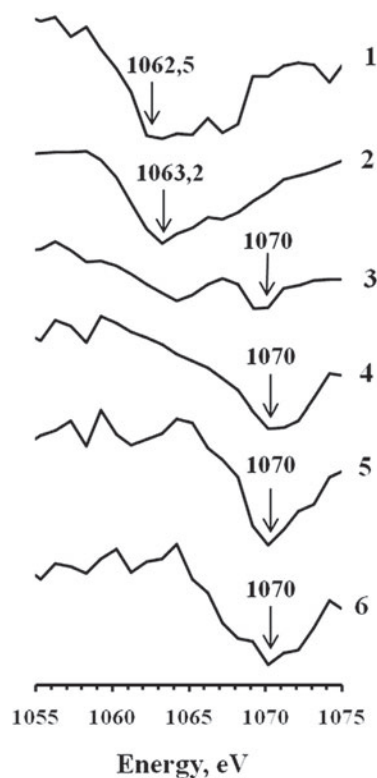


Рис. 7. Тонкая структура спектра галлия в образце GaP, окисленном в режиме 700 °С, 60 мин до (1) и после травления ионами аргона в течение 5 (2), 15 (3), 50 (4), 80 (5), 100 мин (6)

[Fig. 7.] Fine structure of the spectrum of gallium in the GaP sample after thermal oxidation at 700 °С, 60 min (1) and after etching of argon ions during 5 min (2), 15 min (3), 50 min (4), 80 min (5), 100 min (6)

Таблица 1. Некоторые характеристики полупроводников A^{III}B^V [14]**[Table 1.** Some characteristics of A^{III}B^V semiconductors [14]]

Полупроводник [Semiconductor]	Параметр решетки a , нм [lattice constant a , nm]	Длина связи d_{A-B} , нм [bond length d_{A-B} , nm]	Ширина запрещённой зоны E_g (термическая) при 300 К, эВ [Band gap energy E_g (thermal) at 300 K, eV]	Энергия атомизации, кДж/моль [atomization energy, kJ/mol]
InP	0.58687	0.254	1.344	665
GaAs	0.56536	0.245	1.424	611
GaP	0.54506	0.236	2.272	712

риваемых полупроводников. Из них GaP обладает наименьшей длиной связи и наибольшей шириной запрещённой зоны (табл. 1). Учитывая, что значение E_g коррелирует с энергией решётки, можно считать, что увеличение температуры оксидирования связано с большей прочностью связи Ga–P, и, как следствие, с меньшей реакционной способностью.

2. Отсутствие неокисленного компонента подложки в плёнках на GaP, поэтому они обладают диэлектрическими свойствами в отличие от проводящих собственных пленок на InP и полупроводниковых на GaAs.

3. В пленках, выращенных на GaAs и InP, содержится значительное количество Ga₂O₃ и In₂O₃ соответственно. При собственном оксидировании GaP плёнки состоят преимущественно из орто- и метафосфата галлии, Ga₂O₃ в малых количествах присутствует только при 725 и 750 °C.

Обоснованный выбор хемостимулятора позволяет многофункционально и в едином процессе решить проблему использования высоких температур и образования пористых, неоднородных по структуре плёнок. Выбор хемостимулятора обусловлен: а) увеличением скорости роста плёнки с одновременным снижением рабочих параметров процесса посредством смены его механизма; б) возможностью управления морфологией поверхности, составом и свойствами (оптическими, электрофизическими и т.д.) формируемых плёнок [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Собственное термооксидирование GaP кислотом протекает при 650–750 °C (длительность процесса – 60 мин) и приводит к образованию наноразмерных (не более 100 нм, СЭ, РЭМ) плёнок, для контроля толщины которых целесообразно применение метода СЭ в диапазоне длин волн 350–550 нм. Пленки преимущественно состоят из GaPO₄ и Ga(PO₃)₃, выше 725 °C в них идентифицирован и Ga₂O₃. Поверхность неоднородна, с порами (АСМ, РЭМ), связанными с испарением P₂O₅. GaP отличается от InP и GaAs заметным оксидированием

при более высоких температурах (от 650 °C), отсутствием неокисленных компонентов подложки (ОЭС) в полученных диэлектрических плёнках. Для приведения процесса к технологичным режимам (снижение температуры, интенсификация за счёт изменения механизма и увеличения скорости) формирования плёнок с требуемой морфологией поверхности и варьируемыми в широких пределах оптическими и электрофизическими свойствами, предложено хемостимулированное термооксидирование GaP.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 16-43-360595p_a). Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Allen C. R., Woodall J. M., Jeon J.-H. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, № 9, pp. 2655–2658.
- Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. // *Физика и техника полупроводников*, 2003, т. 37, № 9, с. 1025–1055.
- Варганова В. С., Кравченко Н. В., Патрин В. М., Трищенко М. А., Хакушев П. Е., Чинарева И. В. // *Прикладная физика*, 2015, № 1, с. 80–82.
- Pozhar L. A. // *Virtual Synthesis of Nanosystems by Design. From First Principles to Applications*. Elsevier, 2015, p. 147–190.
- Schwartz G. P., Gualtieri G. J., Griffiths J. E., Thurmond C. D., Schwartz B. // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science And Technology*, 1980, vol. 127, № 11, pp. 2488–2499.
- Миттова И. Я., Швец В. А., Томина Е. В., Самсонов А. А., Сладкопеевцев Б. В., Третьяков Н. Н. // *Неорг. матер.* 2013, т. 49, № 10, с. 1037–1044.
- NIST Chemistry WebBook* // National Institute of Standards and Technology. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
- Diffraction Data. Catalog v. 2.4* // International Centre for Diffraction Data. Available at: <http://www.icdd.com/translation/rus/pdf2.htm>
- Tourtin F., Ibanez A., Haidoux A. // *Thin Sol. Films*, 1996, vol. 279, № 1–2, pp. 59–65.

10. Kato Y., Geib K. M., Gann R. G., Brusenback P. R., Wilmsen C. W. // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, vol. 2, № 2, pp. 588–592.
11. Wilmsen W. *Physics and Chemistry of III - V Compound Semiconductor Interfaces*. Plenum Press, New York, 1985, p.465.
12. Epple. H. J., Chang K. L., Pickrell G. W., Cheng K. Y. // *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, № 8, pp. 1161–1163.
13. Gunnar S. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1973, vol. 2, pp. 75–86.
14. Martienssen W., Warlimont H. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Berlin, Springer, 2005, p. 1121.
15. Миттова И. Я. // *Неорганические материалы*, 2014, т. 50, № 9, с. 948–955.

THERMAL OXIDATION OF GaP AS A BASIS OF SELECTING THE CHEMICAL STIMULATING FUNCTIONS

© 2017 B. V. Sladkoptcev, I. Ya. Mittova, E. V. Tomina, A. N. Lukin, A. I. Dontsov, A. A. Solovyeva, M. A. Klimova

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Received 13.07.2017

Abstract. GaP, like other A^{III}B^V semiconductors (GaAs and InP), is a promising compound for the creation of photodiodes, photodetectors, and other microelectronics devices. The goal of this work is to reveal the peculiarities of thermal oxidation of GaP in comparison with GaAs and InP and to substantiate recommendations regarding the choice of chemical stimulators that intensify film formation processes and their modifying properties.

The thermal oxidation of GaP in oxygen proceeds at 650–750 °C (the duration of the process is 60 min.) and leads to the formation of nanosized films (no more than 100 nm). Thickness measurements are usually performed using the spectral ellipsometry method in the wavelength range of 350–550 nm. The measurements obtained by spectral ellipsometry can be confirmed by SEM. It was found that films predominantly consist of GaPO₄ and Ga(PO₃)₃, above 725 °C, Ga₂O₃ was also identified (XRD and IRS methods).

According to the data from AFM and SEM, the surface of the films is heterogeneous, there are pores on it, the formation of which is associated with the evaporation of P₂O₅. The maximum pore depth reaches 80 nm (750 °C, 60 min), which practically coincides with the thickness of the oxide film according to the SE data (83 nm). The pore formation begins at 725 °C. Thus, the temperature of 750 °C is the upper limit of the range above which the thermal oxidation of GaP in oxygen is impractical due to the noticeable degradation of the films.

GaP differs from InP and GaAs by the formation of regular films of its oxide at higher temperatures (from 650 °C), the absence of unoxidized substrate components (AES) and dielectric properties. Dielectric properties (specific resistance up to 10¹² Ohm·cm) of the films are due to the formation of gallium phosphates as a result of thermal oxidation of GaP. At the same time, a significant amount of Ga₂O₃ and In₂O₃ are contained in the films grown on the surfaces of GaAs and InP. The chemically stimulated thermal oxidation of GaP was proposed for the reduction of the temperature, increased growth rate, achievement of the required morphology of the surface, and wide variation of optical and electrophysical properties.

The use of a chemical stimulator will allow us: a) to increase the growth rate of the film with a simultaneous decrease in the operating parameters of the process (temperature, time) due to a change of the oxidation mechanism; b) control the morphology of the surface, composition, and properties (optical, electrophysical, etc.) of the formed films.

Keywords: gallium phosphide, thermal oxidation, nanosized films.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by RFBR grant (projects Nos. 16-43-360595 p_a). The research

results were obtained with equipment of Voronezh State University Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

REFERENCES

1. Allen C. R., Woodall J. M., Jeon J.-H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, no. 9, pp. 2655–2658. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.034>
2. Blank T. V., Gol'dberg Yu. A. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 9, pp. 999–1055. DOI: 10.1134/1.1610111.
3. Varganova V. S., Kravchenko N. V., Patrin V. M., Trishenkov M. A., Khakuashev P. E., Chinareva I. V. *Plasma Physics Reports*, 2015, no. 1, pp. 80–82. Available at: <http://applphys.orion-ir.ru/appl-15/15-1/PF-15-1-80.pdf>
4. Pozhar L. A. *Virtual Synthesis of Nanosystems by Design. From First Principles to Applications*. Elsevier, 2015, pp. 147–190. DOI: 10.1016/B978-0-12-396984-2.00004-2
5. Schwartz G. P., Gualtieri G. J., Griffiths J. E., Thurmond C. D., Schwartz B. J. *Electrochem. Soc.: Solid-State Science And Technology*, 1980, vol. 127, no. 11, pp. 2488–2499. DOI: 10.1149/1.2129502
6. Mittova I. Ya., Shvets V. A., Tomina E. V., Sladkoptsev B. V., Tret'yakov N. N., Lapenko A. A. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 10, pp. 963–970. DOI: 10.1134/S0020168513100075
7. *NIST Chemistry WebBook*. National Institute of Standards and Technology. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
8. *Diffraction Data. Catalog v. 2.4*. International Centre for Diffraction Data. Available at: <http://www.icdd.com/translation/rus/pdf2.htm>
9. Tourtin F., Ibanez A., Haidoux A. *Thin Sol. Films*, 1996, vol. 279, no. 1–2, pp. 59–65. DOI: 10.1016/0040-6090(95)08136-4
10. Kato Y., Geib K. M., Gann R. G., Brusenback P. R., Wilmsen C. W. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, vol. 2, no. 2, pp. 588–592. DOI: 10.1116/1.57245
11. Wilmsen W. *Physics and Chemistry of III–V Compound Semiconductor Interfaces*. Plenum Press. New York, 1985, p. 465. DOI: 10.1007/978-1-4684-4835-1
12. Epple H. J., Chang K. L., Pickrell G. W., Cheng K. Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, no. 8, pp. 1161–1163. DOI: 10.1063/1.1286871
13. Gunnar S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1973, vol. 2, pp. 75–86. DOI: 10.1016/0368-2048(73)80049-0
14. Martienssen W., Warlimont H. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Berlin, Springer, 2005, p. 1121. DOI: 10.1007/3-540-30437-1
15. Mittova I. Ya. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 9, pp. 874–881. DOI: 10.1134/S0020168514090088

Сладкопеев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208-356. e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208-356, e-mail: imittova@mail.ru

Томина Елена Викторовна – к. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2317-548, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Лукин Анатолий Николаевич – к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (950) 7548707; e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Донцов Алексей Игоревич – к. ф.-м. н., преподаватель кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 8656292; e-mail: dontalex@mail.ru

Соловьёва Анна Алексеевна – аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 8724409; e-mail: annasolo1990@mail.ru

Климова Мария Алексеевна – магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: + 7 (920) 4617687; e-mail: mashery93@mail.ru

Sladkoptsev Boris V. – Cand. Sci. (Chem.), Lecturer of Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208-356, e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Mittova Irina Ya. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208-356, e-mail: imittova@mail.ru

Tomina Elena V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2317-548, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Lukin Anatoly N. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; ph.: +7(950) 7548707, e-mail: ckp_49@mail.ru

Dontsov Aleksey I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Scientific Researcher of Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; ph.: +7(951) 8656292, e-mail: dontalex@mail.ru

Solovyeva Anna A. – postgraduate student, Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University, ph.: +7(951) 8724409, e-mail: annasolo1990@mail.ru

Klimova Mariya A. – master's degree, Science of Materials and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University, ph.: + 7 (920) 4617687, e-mail: mashery93@mail.ru