

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПАРАХ СЕРЫ НА СКОРОСТЬ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ InP, СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ПЛЁНОК

© 2019 О. С. Тарасова¹✉, А. И. Донцов^{1,2}, Б. В. Сладкопевцев¹, И. Я. Миттова¹

¹Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный технический университет
Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация: Предложена методика модифицирования InP в парах серы, методом локального рентгеноспектрального микроанализа подтверждено её наличие на поверхности. Для плёнок нанометрового диапазона толщины (до 50 нм), выращенных термическим оксидированием InP с предварительно обработанной в парах серы поверхностью, методом Оже-электронной спектроскопии установлено послойное распределение компонентов. По данным атомно-силовой микроскопии модифицирование InP серой приводит к формированию поверхности с зернистой структурой, более упорядоченной по сравнению с эталоном (собственное термооксидирование фосфида индия). Несмотря на то, что в результирующих плёнках сера не обнаружена, они обладают полупроводниковыми свойствами, тогда как для собственных оксидных слоёв на InP характерна омическая проводимость.

Ключевые слова: фосфид индия, поверхность, сера, наноразмерные пленки, термооксидирование, модифицирование.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники A^{III}B^V широко используются в микроэлектронике для создания оптоэлектронных устройств инфракрасного и видимого оптических диапазонов, а также быстродействующих электронных и мощных СВЧ-установок [1, 2]. Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов применяют пассивацию, в особенности серосодержащими соединениями. Халькогенидное модифицирование таких полупроводников как GaAs и InP позволяет получить стабильные поверхности, позитивно влияет на параметры формирования функциональных плёнок, улучшает их морфологию и электрофизические свойства [3-4].

Пассивация InP и GaAs из растворов широко изучалась. В частности, сульфидная обработка с использованием (NH₄)₂S_x и Na₂S является эффективной для удаления естественного оксида, а также для уменьшения плотности поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации [5-6]. Пассивация InP из растворов (сульфида аммония и сульфида натрия) приводит к формированию сульфидного слоя, содержащего связи In-S, которые, изменяя структу-

ру пленки, препятствуют диффузии фосфора в неё [7-10]. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что на обработанной раствором сульфида аммония поверхности InP сера находится в четырех химических состояниях (In-S, In-P-S, S-S, S-O). При этом промывка поверхности водой после обработки (NH₄)₂S приводит к удалению связей S-O и S-S с обработанного InP. После отжига при 320 °C связи, характерные для полисульфидов, исчезли и оставались связи In-S [11-13].

При модифицировании из газовой фазы молекулами H₂S в сверхвысоком вакууме на поверхности InP образуются химические связи аналогичные связям, формирующимся при сульфидировании из растворов [12], но при этом более ярко выражены связи P-S [14-16]. При осаждении на GaAs плёнок серы лазером в газовой среде H₂S атомы серы связываются с атомами мышьяка, как и при обработке (NH₄)₂S_x. Облучение эксимерным лазером ArF в газовой среде H₂S после очистки поверхности является эффективным для предотвращения хемосорбции кислорода на GaAs [5, 17]. В случае адсорбции серы на GaAs с использованием твердотельного электрохимического источника Ag/AgI/Ag₂S/Pt, из кото-

✉ Тарасова Ольга Сергеевна, e-mail: tarasova_os96@mail.ru

рого выходил поток молекулярной серы S_2 , атомы серы, образующиеся при электрохимическом разложении Ag_2S , не образуют S-S-связи на поверхностях GaAs [14, 18] в отличие от обработанных $(NH_4)_2S_x$. При комнатной температуре после хемосорбции атомов серы на GaAs образуются связи Ga-S и As-S. Однако после отжига при $360\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут в вакууме преобладают связи Ga-S, что характерно и для образцов GaAs, обработанных $(NH_4)_2S_x$ [19–21]. Учитывая вышеизложенное, возникает интерес к вопросу об эффективности обработки парами серы для улучшения характеристик пленок, выращенных термоокислением InP, как самому простому способу модифицирования его поверхности.

Рассмотренные в литературе подходы по обработке $A^{III}B^V$ непосредственно в парах серы требуют, как правило, достаточно сложных технологических решений (наличие электрохимического источника, воздействие лазером, создания вакуума и т. д.). Поэтому необходим поиск экспериментально более простых вариантов модифицирования серой поверхностей указанных полупроводников. Цель данной работы – установление влияния предварительной обработки поверхности InP парами серы на скорость термоокисления, распределение компонентов в пленке, морфологические характеристики и электрофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент включал следующие этапы:

1) предварительная подготовка полупроводниковых пластин; 2) их обработка в парах серы; 3) термический отжиг полученных образцов с целью закрепления серы на поверхности; 4) термическое окисление в атмосфере кислорода при $530\text{ }^\circ\text{C}$.

В работе использовали полированные пластины InP (ФИЭО, (100), легирован оловом, концентрация основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$, собственный *n*-тип проводимости), предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80 %) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %) : $H_2O = 2:1:1$ в течение 10 минут. После этого пластины многократно промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе.

В качестве модификатора использовали серу (ГОСТ 127.4-93), навеску которой помещали в стеклянный стакан. Предметное стекло с закрепленной полупроводниковой пластиной размещали над поверхностью серы на расстоянии 20 мм и фиксировали на стакане так, чтобы об-

разец был обращен лицевой стороной к потоку пара. Процесс модифицирования поверхности InP парами серы проводили в муфельной печи *SNOL* при температуре $170\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут. Далее обработанные парами серы образцы термически отжигали на воздухе при температурах 280 и $360\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 с измерителем-регулятором ТРМ-10 (точность регулировки температуры $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; указанные температуры были выбраны согласно [3], при этом в указанных условиях после термического отжига сера находилась на поверхности). После этого проводили термическое окисление образцов в потоке кислорода при $530\text{ }^\circ\text{C}$ в той же печи. Выбранная температура наиболее часто используется при окислении полупроводников InP из-за того, что в этих условиях еще не сказывается деградация подложки вследствие испарения летучего компонента, а скорость роста пленки уже достаточно заметна. Образцы помещали в кварцевый реактор в зону максимального нагрева, куда через шлиф подавали кислород с объемной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин). Толщину пленок контролировали методом лазерной эллипсометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8\text{ нм}$, точность $\pm 1\text{ нм}$) в начале процесса (первые 10 минут) через 1, 3, 5, 8, 10 минут, а затем – через каждые 5 минут до достижения общего времени процесса, равного 60 минутам.

Эталонным процессом служило термоокисление InP в кислороде при той же температуре ($530\text{ }^\circ\text{C}$), но без предварительной обработки [22]. Элементный состав оксидных пленок и распределение компонентов по толщине исследовали методами локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, JEOL-6510LV с приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker, безазотный SDD кремниевый дрейфовый детектор Xflash, разрешение в 133 eV) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$, в сочетании с послойным травлением пленок ионами аргона). Анализ морфологии поверхности образцов проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 Pro, NT-MDT, полуконтактный режим, кантилевер HA_NC Etalon). Удельное сопротивление сформированных пленок определяли с использованием универсального мультиметра Agilent 344 10A (предварительно на образцы напыляли алюминиевые контакты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ЛРСМА для предварительно обработанных в парах серы образцов модифицирование поверхности при выбранных режимах приводит к осаждению на поверхности InP серы в количестве порядка 7 ат. %. Анализ кинетических данных (рис. 1) процессов собственного окисидирования (а) и термоокисидирования модифицированного парами серы InP (после термического отжига при 280 °С (b) и 360 °С (c, d)) в течение 10 минут показал, что после периода довольно быстрого роста (первые 15 минут) значения толщины растущей пленки меняются незначительно. При термическом окисидировании InP, модифицированного серой и отожжённого при 280 °С (рис. 1b), толщина формируемых плёнок на несколько нанометров больше по сравнению с эталоном. В то же время в аналогичном процессе окисидирования имеет место некоторое уменьшение толщины пленки, сформированной на поверхности модифицированного парами серы InP (отжиг при 360 °С, рис. 1c), по сравнению с эталоном.

Методом ОЭС в составе пленок, синтезированных термоокисидированием модифицированного парами серы InP после отжига при 280 °С (рис. 2a) и 360 °С (рис. 2b), сера уже обнаружена не была, что может свидетельствовать о её испарении в процессе роста плёнки. Однако изначально её присутствие на поверхности даёт определённый результат, что также будет показано далее. Достаточно большое содержание углерода в плёнках может быть связано с достаточно

частым (каждые 5 минут) контролем толщины методом ЛЭ в процессе синтеза, что приводит к контакту поверхности образца с атмосферой.

В рассматриваемом нами процессе наблюдается отличие в ходе профилей распределения элементов и их положении друг относительно друга по сравнению с эталонным процессом (рис. 3), что свидетельствует о влиянии предварительной обработки поверхности в парах серы. В случае окисидирования эталона явно выражено высокое содержание индия в плёнках (наряду с низким содержанием кислорода), что свидетельствует о нахождении его в неокисленном состоянии (это подтверждается литературными данными [22], влияние на свойства – наличие омической проводимости). В случае предварительной обработки поверхности InP обращает на себя внимание достаточно большое содержание кислорода и наличие фосфора даже вблизи внешней границы раздела (для отожжённых при 280 °С образцов), а при увеличении температуры предварительного отжига до 360 °С уже на небольшой глубине содержание фосфора значительно и резко возрастает при дальнейшем травлении.

Сравнение приведенных на рис. 2 результатов показывает различие в характере распределения компонентов в пленках, синтезированных в различных условиях предварительной термообработки. В случае более низкой температуры компоненты полупроводника и кислород имеют близкие и достаточно равномерные профили распределения. При более высокой температу-

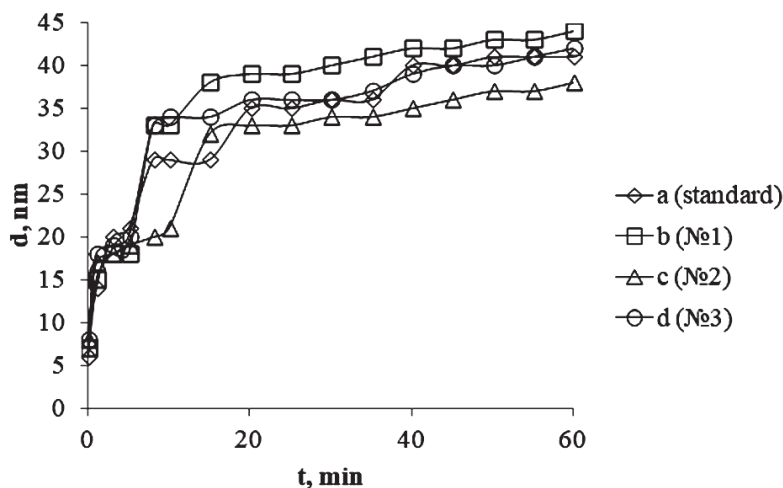


Рис. 1. Кинетические кривые процесса окисидирования в режиме 530 °С, 60 мин образцов: а – InP (эталон); b – модифицированного парами серы InP (отжиг 280 °С, 10 мин); c, d – модифицированного парами серы InP (отжиг 360 °С, 10 мин)

[Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation process in the mode of 530 °С, 60 min samples: a - InP (standard); b - modified with sulfur vapor InP (annealing 280 °С, 10 min); c, d - modified with sulfur vapor InP (annealing 360 °С, 10 min)]

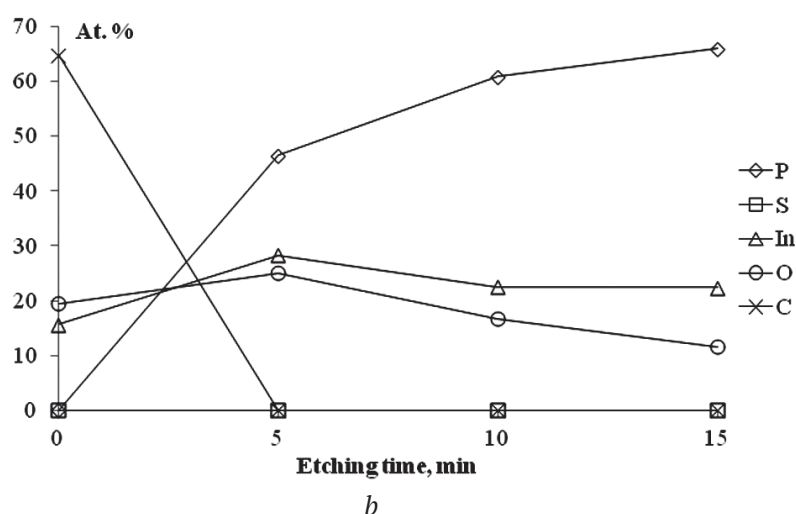
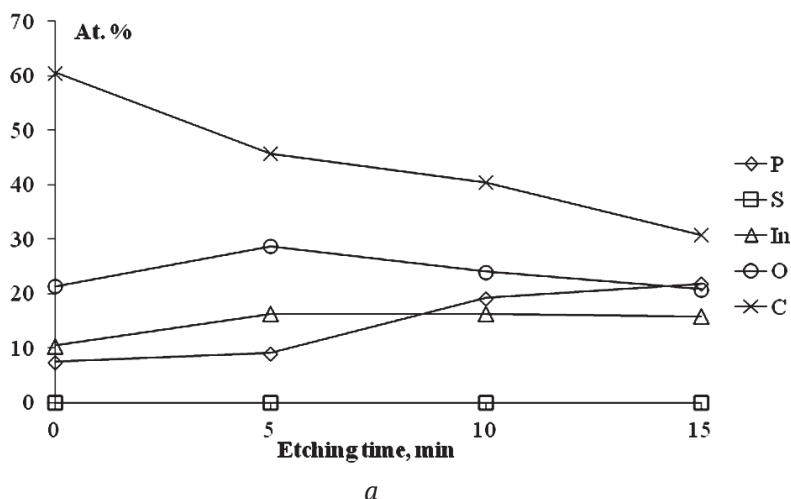


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в термически окисированных образцах InP, модифицированных в парах серы и предварительно отожжённых при температурах 280 °C (a) и 360 °C (b) в течение 10 мин

[Fig. 2. Auger profiles of the distribution of elements in thermally oxidized InP samples, modified in sulfur vapor and pre-annealed at temperatures of 280 °C (a) and 360 °C (b) for 10 minutes]

ре фосфор на внешней границе раздела отсутствует, а по мере продвижения в глубину его содержание возрастает. После 15 минут травления концентрация кислорода не падает до нуля, поэтому есть вероятность, что следы серы могли бы быть обнаружены при более длительном травлении, что позволяет сделать предположение о её влиянии именно на внутреннюю границу раздела «плёнка – полупроводник».

По данным АСМ после термоокисидирования модифицированного парами серы InP (рис. 4, отжиг в режиме 280 °C, 10 минут) на поверхности имеются включения округлой формы с большой дисперсией по размеру. В случае термоокисидирования модифицированного парами серы InP, отожжённого в режиме 360 °C, 10 минут, (рис. 5), поверхность имеет зернистую структуру без ярко

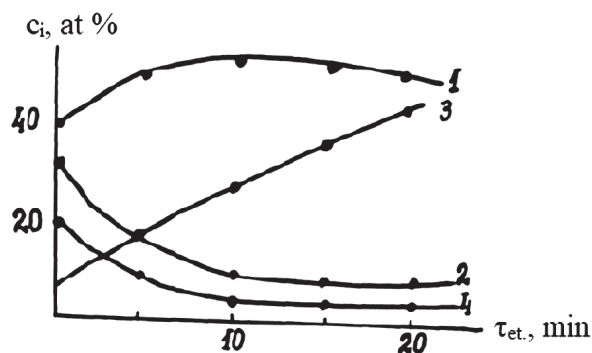


Рис. 3. Распределение компонентов (ат. %) в оксидных плёнках, выращенных на InP (эталон) в режиме 500 °C, 30 мин. 1 – In, 2 – O, 3 – P, 4 – C [22]

[Fig. 3. The distribution of components (at. %) In oxide films grown on InP (standard) in the mode of 500 °C, 30 min. 1 - In, 2 - O, 3 - P, 4 - C [22]]

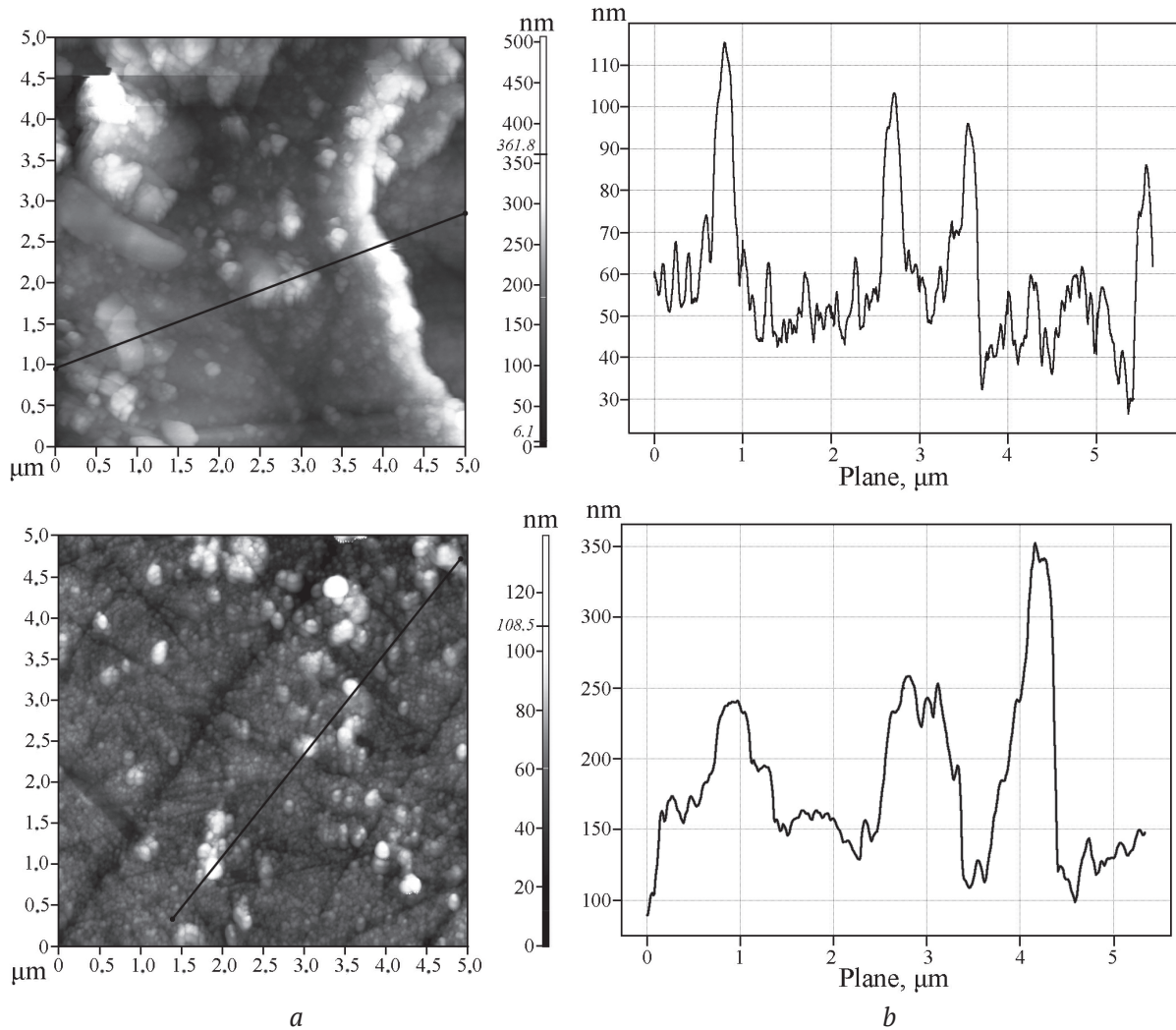


Рис. 4. АСМ-изображение (a) и профиль поверхности (b) (для двух разных точек поверхности) модифицированного парами серы InP (отжиг в режиме 280 °С, 10 минут) после термического окисидирования в режиме 530 °С, 60 минут (размер области сканирования 5×5 мкм²)

[Fig. 4. AFM image (a) and surface profile (b) (for two different surface points) modified with InP sulfur vapor (annealing at 280 °C, 10 minutes) after thermal oxidation at 530 °C, 60 minutes (scan area size 5×5 µm²)]

выраженных дефектов с тенденцией к упорядоченности в латеральном направлении.

Сравнивая полученные данные (табл. 1), можно сделать ряд выводов для образцов, прошедших термическое окисидирование в режиме 530 °С, 60 минут: 1) термическое окисидирование InP, модифицированного в парах серы (отжиг в режиме 360 °С, 10 минут), приводит к уменьшению среднего перепада высот рельефа *Average* плёнок с 53.2 до 17 nm по сравнению с InP, отожжённым в режиме 280 °С, 10 минут; 2) значение средней арифметической шероховатости S_a также изменяется для модифицированного серой InP после отжига при 360 °С, 10 минут (с 9.1 до 3.7 nm), то есть образец имеет достаточно гладкую поверхность по сравнению с модифи-

цированным InP, отожжённым при более низкой температуре (режим 280 °С, 10 минут); 3) значительное улучшение качества пленки, синтезированной термоокисидированием модифицированного InP после отжига при 360 °С, 10 минут, в сравнении с эталоном (рис. 6). Для последнего характерно наличие на поверхности включений и трещин, что неблагоприятно сказывается на электрофизических характеристиках плёнок.

Исследование электрофизических характеристик плёнок, сформированных в результате термоокисидирования поверхностно модифицированного в парах серы InP, показало, что пленки обладают полупроводниковым характером. Предварительный термический отжиг (после обработки в парах серы) при 280 °С

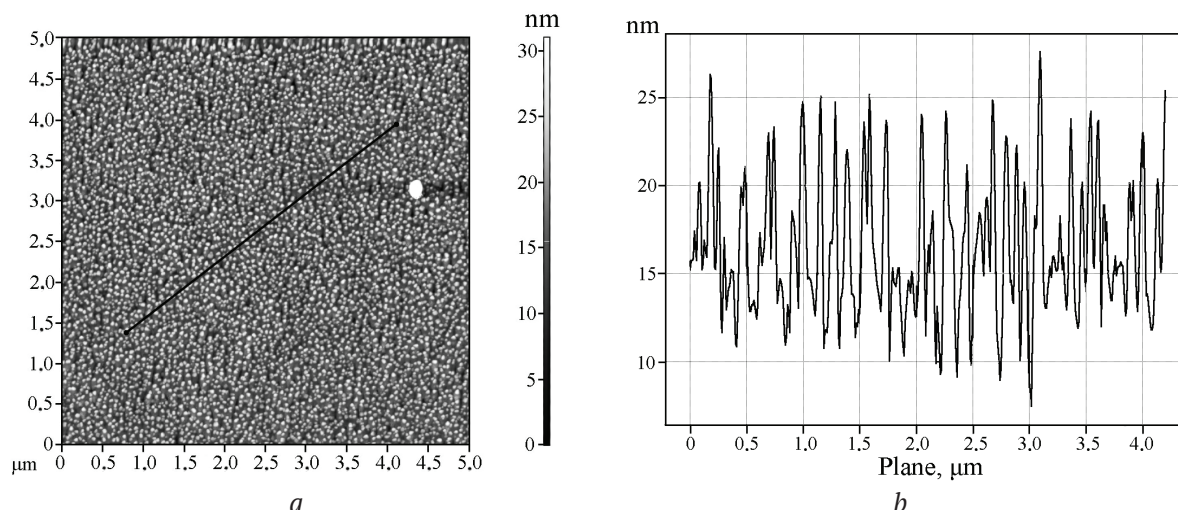


Рис. 5. АСМ-изображение (a) и профиль поверхности (b) (для двух разных точек исследования) модифицированного парами серы InP (отжиг в режиме 360 °С, 10 минут) после термического оксидирования в режиме 530 °С, 60 минут (размер области сканирования 5×5 мкм²)
[Fig. 5. AFM image (a) and surface profile (b) (for two different test points) modified with InP sulfur vapor (annealing at 360 °C, 10 minutes) after thermal oxidation at 530 °C, 60 minutes (scan area size 5×5 μm²)]

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности InP после модифицирования серой и термооксидирования по результатам обработки АСМ-изображений размером 5×5 мкм²
[Table 1. InP roughness parameters after modification of sulfur and thermal oxidation according to the results of processing an AFM image of 5×5 μm²]

| Образец [Sample] | Режим обработки серой [Sulfur treatment mode] | Режим отжига [Annealing mode] | Параметры шероховатости [Roughness parameters] | | | | |
|-------------------------------------|---|---|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | Average, нм [Average, nm] | S_z , нм [S_z , nm] | S_y , нм [S_y , nm] | S_a , нм [S_a , nm] | S_q , нм [S_q , nm] |
| InP (S, No.1) (1 точка) [(1 point)] | $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C};$ $t = 60\text{ мин [min]}$ | $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C};$ $t = 10\text{ мин [min]}$ | 53.2 | 69.5 | 139 | 9.1 | 12.5 |
| InP (S, No.1) (2 точка) [(2 point)] | $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C};$ $t = 60\text{ мин [min]}$ | $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C};$ $t = 10\text{ мин [min]}$ | 166.6 | 248.4 | 505.8 | 49.1 | 63 |
| InP (S, No.2) | $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C};$ $t = 60\text{ мин [min]}$ | $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C};$ $t = 10\text{ мин [min]}$ | 17 | 15.8 | 31 | 3.7 | 4.5 |

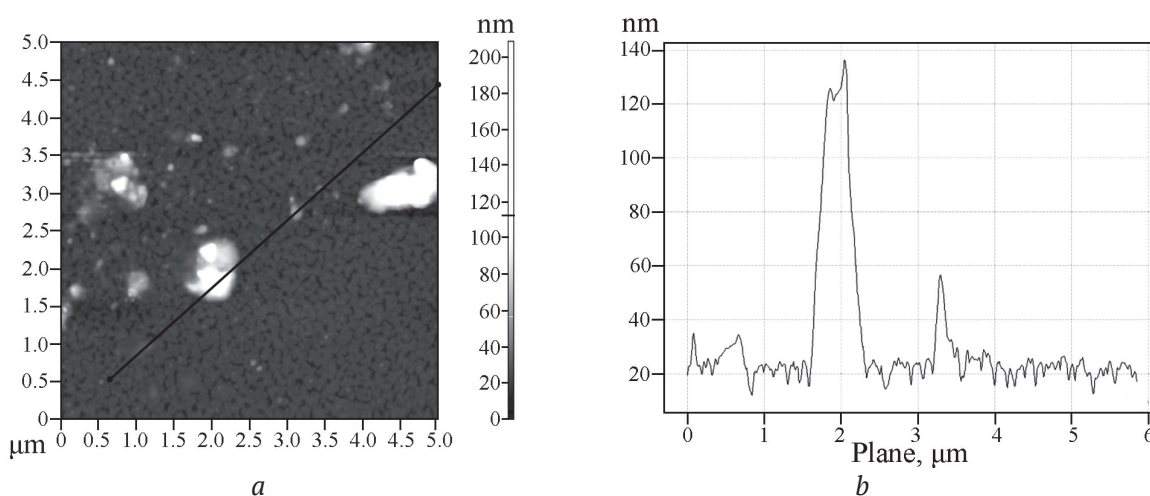


Рис. 6. АСМ-изображение (a) и профиль (b) поверхности эталона InP после термооксидирования в режиме 530 °С, 60 минут (размер области сканирования 5×5 мкм²) [23]
[Fig. 6. The AFM image (a) and the profile (b) of the surface of the InP standard after thermal oxidation in the 530 °C mode, 60 minutes (the size of the scanning area is 5×5 μm²) [23]]

приводит к увеличению на порядок значения удельного сопротивления (с $\rho \sim 1 \cdot 10^7$ до $\rho \sim 1 \cdot 10^8$ Ohm-cm) по сравнению с образцами, отожжёнными при более высокой температуре (360 °С, $\rho \sim 1.8 \cdot 10^7$ Ohm-cm).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЛРСМА установлено, что предложенная методика модифицирования InP позволяет осаждать на поверхности серу в количестве порядка 7 ат. %. На основании проведенных исследований можно утверждать, что предварительное модифицирование InP парами серы с последующим термическим отжигом при температурах 360 или 280 °С влияет на темп роста плёнок, формируемых в процессе термоокисидирования образцов в кислороде. По данным ОЭС сера в синтезированных пленках не была обнаружена, но есть вероятность, что её следы могут быть найдены на внутренней границе раздела при более длительном травлении, так как концентрация кислорода не падает до нуля. Несмотря на то, что сера не входит в состав результирующих плёнок, её модифицирующая роль проявляется в изменении свойств и характеристик поверхности плёнок. Имеет место отличие в ходе профилей распределения компонентов подложки и кислорода с эталоном, что свидетельствует о влиянии предварительной обработки поверхности серой. Морфология поверхности сформированных термоокисидированием модифицированного парами серы InP (отжиг при 360 °С) плёнок улучшается, что проявляется в увеличении упорядоченности зерен и уменьшении шероховатости по сравнению как с собственным окисидированием, так и с модифицированным InP (отжиг при 280 °С). Плёнки, сформированные в результате термоокисидирования поверхностно модифицированного InP, обладают полупроводниковыми свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354 а.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков В. Ф., Мухамедзянов Х. Н., Маскаева Л. Н. *Материалы современной электроники*. Екатеринбург, Издательство Урал. ун-та, 2014, 272 с.
2. Oktyabrsky S. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Springer Science LCC, 2013, 447 p.
3. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. Халькогенидная пассивация полупроводников $A^{III}B^V$ // *Физика и техника полупроводников*, 1998, т. 32(11), с. 1281–1299.
4. Миттова И. Я., Сошников И. М., Терехов В. А., Семенов В. Н. Термическое окисидирование гетероструктур V_2S_5/InP в кислороде // *Неорганические материалы*, 2000, т. 36(10), с. 1165–1168.
5. Yoshida N., Chichibu S., Akane T., Totsuka M., Uji H., Matsumoto S., Higuchi H. Surface passivation of GaAs using ArF excimer laser in a H_2S gas ambient // *Applied Physics Letters*, 1993, v. 63(22), pp. 3035–3037. DOI: 10.1063/1.110250
6. Liu K. Z., Shimomura M., Fukuda Y. Band Bending of n-GaP(001) and p-InP(001) Surfaces with and without sulfur treatment studied by Photoemission (PES) and Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES) // *Advanced Materials Research*, 2011, v. 222, pp. 56–61. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR. 222.56
7. Tian Sh., Wei Zh., Li Y., Zhao H., Fang X. Surface state and optical property of sulfur passivated InP // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, v. 17, pp. 33–37. DOI:10.1016/j.mssp.2013.08.008
8. Sundararaman C. S., Poulin S., Currie J. F., Leonelli R. The sulfur-passivated InP surface // *Canadian Journal of Physics*, 2011, v. 69(3-4), pp. 329–332. DOI: 10.1139/p91-055
9. Lau W. M., Kwok R. W. M., Ingreys S. Controlling surface band-bending of InP with polysulfide treatments // *Surface Science*, 1992, v. 271(3), pp. 579–586. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90919-W
10. Tao Y., Yelon A., Sacher E., Lu Z. H., Graham M. J. S-passivated InP (100)-(1×1) surface prepared by a wet chemical process // *Applied Physics Letters*, 1992, v. 60(21), pp. 2669–2671. DOI: 10.1063/1.106890
11. Chasse T., Peisert H., Streubel P., Szargan R. Sulfurization of InP(001) surfaces studied by X-ray photoelectron and X-ray induced Auger electron spectroscopies (XPS/XAES) // *Surface Science*, 1995, v. 331–333, pp. 434–440. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00306-1
12. Maeyama S., Sugiyama M., Heun S., Oshima M. Electron J. $(NH_4)_2S_x$ -treated InP(100) surfaces studied by soft x-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Electronic Materials*, 1996, v. 25(5), pp. 593–596. DOI: 10.1007/BF02666509
13. Sugahara H., Oshima M., Klauser R. Bonding states of chemisorbed sulfur atoms on GaAs // *Surface Science*, 1991, v. 242(1–3), pp. 335–340. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90289-5

14. Koebbel A., Leslie A., Dudzik E., Mitchell C. E. J. X-ray standing wave study of wet-etch sulphur-treated InP 100 surfaces // *Applied Surface Science*, 2000, v. 166(1–4), pp. 196–200. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00413-X
15. Nelson A. J., Frigo S., Rosenberg R. Soft x-ray photoemission characterization of the H₂S exposed surface of p-InP // *Journal of Applied Physics*, 1992, v. 71(12), pp. 6086–6089. DOI: 10.1063/1.350415
16. Nelson A. J., Frigo S. P., Rosenberg R. Surface type conversion of InP by H₂S plasma exposure: A photoemission investigation // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1993, v. 11(4), pp. 1022–1027. DOI: 10.1116/1.578807
17. Kwok R.W.M., Lau W.M. X-ray photoelectron spectroscopy study on InP treated by sulfur containing compounds // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1992, v. 10(4), pp. 2515–2520. DOI: 10.1116/1.578091
18. Wang X., Weinberg W. H. Structural model of sulfur on GaAs(100) // *Journal of Applied Physics*, 1994, v. 75(5), pp. 2715–2717. DOI: 10.1063/1.356203
19. Berkovits V. L., Paget D. Optical study of surface dimers on sulfur-passivated (001)GaAs // *Applied Physics Letters*, 1992, v. 61(15), pp. 1835–1837. DOI: 10.1063/1.108390
20. Bessolov V. N., Konenkova E. V., Lebedev M. V. Sulfidization of GaAs in alcoholic solutions: a method having an impact on efficiency and stability of passivation // *Materials Science and Engineering: B*, 1997, v. 44(1–3), pp. 376–379. DOI: 10.1016/S0921-5107(96)01816-8
21. Сладкопепцев Б. В., Миттова И. Я., Томина Е. В., Бурцева Н. А. Формирование пленок оксидов ванадия на поверхности InP в мягких условиях и термоокисидирование полученных структур // *Неорганические материалы*, 2012, т. 48(2), с. 205–212.
22. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетронно напыленного слоя MnO₂ на кинетику термоокисидирования InP, состав и морфологию синтезированных пленок // *Неорганические материалы*, 2017, т. 53(1), с. 41–48. DOI: 10.7868/S0002337X17010171

UDC 542.943:546.682'18'22

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/767>

Received 19.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE EFFECT OF SULPHUR VAPOUR TREATMENT ON THE SPEED OF INP THERMAL OXIDATION, COMPOSITION, SURFACE MORPHOLOGY, AND PROPERTIES OF FILMS

© 2019 O. S. Tarasova¹✉, A. I. Dontsov^{1,2}, B. V. Sladkoptsev¹, I. Ya. Mittova¹

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Technical University

14, Moscow ave., 394026 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. At present, A^{III}B^V type compounds are considered to be the most promising semiconductors in modern electronics. They are widely used to create high-speed optoelectronic and microelectronic devices. One way to protect the surface of semiconductors is chalcogenide passivation, which to some extent prevents the negative effects of self-oxidation and reduces the density of surface states at the internal interface. The proposed method for modifying the InP surface is the simplest, since it does not require ultra-high vacuum conditions and allows controlling the process parameters. The purpose of this work is to establish the effect of the pre-treatment of the InP surface with sulphur vapours on the oxidation speed, the distribution of components in the film, and the morphological characteristics and electrophysical properties.

Methods and methodology. The modification from the gas phase with sulphur vapour was carried out at the temperature of 170 °C for 60 minutes, followed by thermal annealing of the samples for 10 minutes at the temperatures of 280 °C and 360 °C. Thermal oxidation of sulphur-modified InP was carried out at a temperature of 530 °C for 60 minutes.

Results. The modification from the gas phase with sulphur vapour followed by thermal annealing of the samples for 10 minutes at the temperatures of 280 °C and 360 °C results in fixing of the

✉ Tarasova Olga S., e-mail: tarasova_os96@mail.ru

sulphur layer on the InP surface (the content is about 7 at. %). The study of the kinetic data of thermal oxidation of sulphur-modified InP established the effect on the growth rate of the formed oxide films. According to the AES data, the sulphur content in the synthesized films was not detected, however, the difference in the distribution profiles of the substrate components and oxygen with the reference indicated the effect of preliminary surface treatment with sulphur on the process of thermal oxidation. The surface morphology of the films formed by thermal oxidation of sulphur-modified InP after annealing at 360 °C improves, which is manifested in an increase in grain order and decrease in film roughness compared to both the controlled and modified InP after annealing at 280 °C.

Conclusions. The modification by sulphur vapour of the InP surface positively affects the parameters of film formation and improves their morphology. Films synthesized by thermal oxidation of surface-modified InP possess semiconductor properties.

Keywords: indium phosphide, surface, sulphur, nanoscale films, thermal oxidation, modification.

ACKNOWLEDGMENTS

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-03-00354-360595 a).

The results of the research were obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Markov V. F., Mukhamedzyanov Kh. N., Mas-kaeva L. N. *Materialy sovremennoj jelektroniki* [Materials of modern electronics]. Ekaterinburg, Publishing Ural. un-one, 2014, 272 p. (in Russ.)
2. Oktyabrsky S. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Springer Science LCC, 2013, 447 p.
3. Bessolov V. N., Lebedev M. V. Hal'kogenidnaja passivacija poluprovodnikov A^{III}B^V [Chalcogenide passivation of III–V semiconductor surfaces]. *Semiconductors*, 1998, v. 32(11), pp. 1141–1156. DOI: 10.1134/1.1187580
4. Mittova I. Ya., Soshnikov I. M., Terekhov V. A., Semenov V. N. Termicheskoe oksidirovanie geterostruktur V₂S₃/InP v kislorode [Thermal oxidation of V₂S₃/InP heterostructures in oxygen]. *Inorganic Materials*, 2000, v. 36(10), pp. 975–978. DOI: 10.1007/BF02757971
5. Yoshida N., Chichibu S., Akane T., Totsuka M., Uji H., Matsumoto S., Higuchi H. Surface passivation of GaAs using ArF excimer laser in a H₂S gas ambient. *Applied Physics Letters*, 1993, v. 63(22), pp. 3035–3037. DOI: 10.1063/1.110250
6. Liu K. Z., Shimomura M., Fukuda Y. Band Bending of n-GaP(001) and p-InP(001) Surfaces with and without sulfur treatment studied by Photoemission (PES) and Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES). *Advanced Materials Research*, 2011, v. 222, pp. 56–61. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.222.56
7. Tian Sh., Wei Zh., Li Y., Zhao H., Fang X. Surface state and optical property of sulfur passivated InP. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, v. 17, pp. 33–37. DOI:10.1016/j.mssp.2013.08.008
8. Sundararaman C. S., Poulin S., Currie J. F., Leonelli R. The sulfur-passivated InP surface. *Canadian Journal of Physics*, 2011, v. 69(3–4), pp. 329–332. DOI: 10.1139/p91-055
9. Lau W. M., Kwok R. W. M., Ingre S. Controlling surface band-bending of InP with polysulfide treatments. *Surface Science*, 1992, v. 271(3), pp. 579–586. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90919-W
10. Tao Y., Yelon A., Sacher E., Lu Z. H., Graham M. J. S-passivated InP (100)-(1×1) surface prepared by a wet chemical process. *Applied Physics Letters*, 1992, v. 60(21), pp. 2669–2671. DOI: 10.1063/1.106890
11. Chasse T., Peisert H., Streubel P., Szargan R. Sulfurization of InP(001) surfaces studied by X-ray photoelectron and X-ray induced Auger electron spectroscopies (XPS/XAES). *Surface Science*, 1995, v. 331–333, pp. 434–440. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00306-1
12. Maeyama S., Sugiyama M., Heun S., Oshima M. Electron J. (NH₄)₂S_x-treated InP(100) surfaces studied by soft x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, 1996, v. 25(5), pp. 593–596. DOI: 10.1007/BF02666509
13. Sugahara H., Oshima M., Klauser R. Bonding states of chemisorbed sulfur atoms on GaAs. *Surface Science*, 1991, v. 242(1–3), pp. 335–340. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90289-5
14. Koebbel A., Leslie A., Dudzik E., Mitchell C. E. J. X-ray standing wave study of wet-etch sulphur-treated InP 100 surfaces. *Applied Surface Science*, 2000, v. 166(1–4), pp. 196–200. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00413-X
15. Nelson A. J., Frigo S. P., Rosenberg R. Soft x-ray photoemission characterization of the H₂S exposed surface of p-InP. *Journal of Applied Physics*, 1992, v. 71(12), pp. 6086–6089. DOI: 10.1063/1.350415
16. Nelson A. J., Frigo S. P., Rosenberg R. Surface type conversion of InP by H₂S plasma exposure: A

photoemission investigation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1993, v. 11(4), pp. 1022–1027. DOI: 10.1116/1.578807

17. Kwok R. W. M., Lau W. M. X-ray photoelectron spectroscopy study on InP treated by sulfur containing compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1992, v. 10(4), pp. 2515–2520. DOI: 10.1116/1.578091

18. Wang X., Weinberg W. H. Structural model of sulfur on GaAs(100). *Journal of Applied Physics*, 1994, v. 75(5), pp. 2715–2717. DOI: 10.1063/1.356203

19. Berkovits V. L., Paget D. Optical study of surface dimers on sulfur-passivated (001)GaAs. *Applied Physics Letters*, 1992, v. 61(15), pp. 1835–1837. DOI: 10.1063/1.108390

20. Bessolov V. N., Konenkova E. V., Lebedev M. V. Sulfidization of GaAs in alcoholic solutions: a method having an impact on efficiency and stability of pas-

sivation. *Materials Science and Engineering: B*, 1997, v. 44(1–3), pp. 376–379. DOI: 10.1016/S0921-5107(96)01816-8

21. Sladkopevtsev B. V., Mittova I. Ya., Tomina E. V., Burtseva N. A. Growth of vanadium oxide films on InP under mild conditions and thermal oxidation of the resultant structures. *Inorganic Materials*, 2012, v. 48(2), pp. 161–168. DOI: 10.1134/S0020168512020173

22. Tretyakov N. N., Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Samsonov A. A. Vlijanie magnetronno napylenogo sloja MnO₂ na kinetiku termooksidirovaniya InP, sostav i morfologiju sintezirovannyh plenok [The effect of the magnetron-deposited MnO₂ layer on the InP thermal oxidation kinetics, composition and morphology of the synthesized films]. *Inorganic Materials*, 2017, v. 53(1), pp. 41–48. DOI: 10.7868/S0002337X17010171 (in Russ.)

Тарасова Ольга Сергеевна – магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

Донцов Алексей Игоревич – к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

Сладкопевцев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0372-1941.

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6919-1683.

Tarasova Olga S. – master’s student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

Dontsov Aleksey I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

Sladkopevtsev Boris V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0372-1941.

Mittova Irina Y. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6919-1683.