

УДК 539.232:546.681:546.22:542.943

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО GaAs, ОБРАБОТАННОЙ В ПАРАХ СЕРЫ

© 2021 г. И. Я. Миттова¹, *, Б. В. Сладкопеев¹, А. И. Донцов^{1,2},
Ю. В. Сыров³, А. С. Ковалева¹, О. С. Тарасова¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

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

³МИРЭА – Российский технологический университет, Физико-технологический институт,
Пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: imittova@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2020 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Модифицирование поверхности GaAs в парах серы с использованием различных методик, последующий отжиг и термическое оксидирование оказывают положительное влияние на свойства гетероструктур, заключающееся в связывании компонентов подложки и формировании пленок с равномерной поверхностью без выраженных дефектов. Предложенные подходы позволяют простым методом синтезировать на поверхности GaAs наноразмерные пленки с удельным сопротивлением от $\sim 10^8$ до $\sim 10^{10}$ Ом см.

Ключевые слова: арсенид галлия, сера, модифицирование, наноразмерные пленки

DOI: 10.31857/S0002337X21070137

ВВЕДЕНИЕ

Реализация максимальных характеристик МДП–структур невозможна без качественных диэлектрических и полупроводниковых пленок оксидов нанометровой толщины с высокой степенью совершенства границ раздела и контролируемыми параметрами структуры [1]. Желаемый эффект обеспечивает введение в систему в процессе термооксидирования GaAs и InP кислородсодержащих хемостимуляторов роста и модификаторов состава и свойств пленок [2, 3]. Использование сульфидов в качестве хемостимуляторов-модификаторов способствует ускорению синтеза пленок по сравнению с собственным оксидированием (оксидирование GaAs на воздухе или в кислороде в отсутствие других веществ) и улучшению их электрофизических характеристик [4]. Эффективна модификация серой для химической и электронной пассивации поверхности [5, 6]. В [6] показано, что при сульфидировании GaAs поверхностный уровень Ферми изменяет свое положение, причем скорость его движения в *n*-GaAs всегда существенно выше, чем в *p*-GaAs.

Сульфидная обработка в растворе с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ и Na_2S эффективна для удаления естественного оксида, уменьшения плотности по-

верхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации [6–8]. Однако способы обработки серой из жидкой фазы имеют низкую воспроизводимость и чреваты загрязнением пленок тяжелыми металлами.

При адсорбции серы на GaAs с использованием твердотельного электрохимического источника Ag/AgI/Ag₂S/Pt атомы серы, образующиеся при электрохимическом разложении Ag₂S, не формируют S–S-связи на поверхностях GaAs [9, 10] в отличие от обработанных $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, а образуют связи Ga–S и As–S. После отжига при 360°C в течение 10 мин в вакууме преобладают связи Ga–S, что характерно и для образцов GaAs, обработанных $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ [11]. При поверхностной пассивации из газовой фазы эти проблемы будут устранены, в то же время параметры процесса, такие как парциальное давление газа, например H₂S, и время обработки, можно хорошо контролировать.

Рассмотренные в литературе подходы по обработке GaAs непосредственно в парах серы требуют, как правило, достаточно сложных технологических решений (наличие электрохимического источника, воздействие лазером, создание вакуума и т.д. [12, 13]). Поэтому необходим поиск более

технологичных вариантов модифицирования поверхности GaAs.

Цель данной работы – исследование воздействия предварительной обработки поверхности монокристаллического GaAs парами серы на скорость формирования и свойства термических оксидных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцами служили двусторонне полированные пластины монокристаллического GaAs (АГДЦ, легирован Zn, *p*-тип проводимости, (100); концентрация носителей $8.9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (“х. ч.” ГОСТ-4204-77, 93.80%) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56%) : $\text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1$ в течение 3 мин и затем отмытые в дистиллированной воде. Предметное стекло с закрепленным образцом GaAs размещали над поверхностью технической серы (ГОСТ 127.4-93) на расстоянии 20 мм, лицевой стороной к потоку пара, в муфельной печи SNOL при 100 и 170°C, время 60 мин. Использовали 3 варианта эксперимента.

1. Модифицирование поверхности GaAs парами серы проводили в режиме 170°C, 60 мин, а затем образцы термически отжигали на воздухе (360°C, 10 мин), поскольку в [5] установлено, что отжиг при 360°C способствует закреплению на поверхности слоя серы за счет образования стабильных связей Ga–S. Далее образцы термически оксидировали в потоке кислорода при 530°C, 60 мин.

2. После обработки в парах серы отжиг, а затем оксидирование проводили методом “сэндвича” с образцами, обращенными лицевой обработанной стороной друг к другу, позволяющим хотя бы частично предотвратить испарение серы с поверхности GaAs [14].

3. Модифицирование поверхности GaAs парами серы проводили в кварцевых ампулах, куда помещали навеску серы (0.6 мг), кварцевую крошку и образцы (0.5 × 0.5 мм), после чего ампулы откачивали до 2×10^{-5} мм рт. ст. и запаивали, аналогично методике [15] для InSb. Режим осаждения серы и термического отжига тот же. После отжига ампулы закаливали водой и извлекали образцы, которые затем термооксидировали при вышеуказанных параметрах. Отжиг и термическое оксидирование всех образцов вели в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) в потоке кислорода с объемной скоростью 30 л/ч (линейная скорость 10 см/мин) с ПИД-регулятором ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Для экспресс-контроля толщины выращенных пленок использовали лазерный эллипсометр

(ЛЭ) ЛЭФ-754 (He/Ne-лазер с длиной волны 632.8 нм). Метод спектральной эллисометрии (СЭ, “Эллипс-1891”, статическая схема, диапазон длин волн 250–1100 нм) выбран для подтверждения адекватности применения однослойной модели [16] или корректировки полученных методом ЛЭ результатов, интерпретацию спектров проводили аналогично [16, 17].

Фазовый, химический и элементный составы пленок определяли методами рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, геометрия скользящего пучка), инфракрасной спектроскопии (спектры отражения, ИК-Фурье-спектрометр Vertex 70, интервал частот 400–4000 см^{-1}) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV с приставкой энергодисперсионного анализа Bruker AXS Microanalysis GmbH) соответственно.

Распределение элементов по толщине исследовали методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС, ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$) с послойным травлением пленок ионами аргона; морфологию поверхности образцов – на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT (полуконтактный режим, кантилевер HA_NC Etalon).

Удельное сопротивление ρ (Ом см) рассчитывали, используя результаты измерения электрического сопротивления сформированных пленок, полученные на универсальном мультиметре Agilent 344 10А. При расчетах учитывалась толщина сформированной пленки и расстояние между контактами (1 мм).

По величине удельного сопротивления судили об образовании диэлектрических ($\rho > 10^9$ Ом см) или полупроводниковых ($10 \text{ Ом см} < \rho < 10^9 \text{ Ом см}$) пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения осаждения серы на поверхность GaAs применяли СЭ и ЛРСМА. В случае СЭ изменение спектров эллипсометрических параметров ψ и Δ , отражающееся в изменении как формы самих спектров, так и величин указанных параметров, свидетельствует о модифицировании поверхности серой; рассчитанная по модели Коши толщина слоя серы увеличивается по сравнению с таковой для химически обработанной поверхности с 2 до 6 нм. По данным ЛРСМА, модифицирование поверхности парами серы в режиме 1, но без отжига приводит к неравномерному ее осаждению, содержание колеблется от 0.34 до 6.89%. После термооксидирования таких образцов без последующего отжига сера не обна-

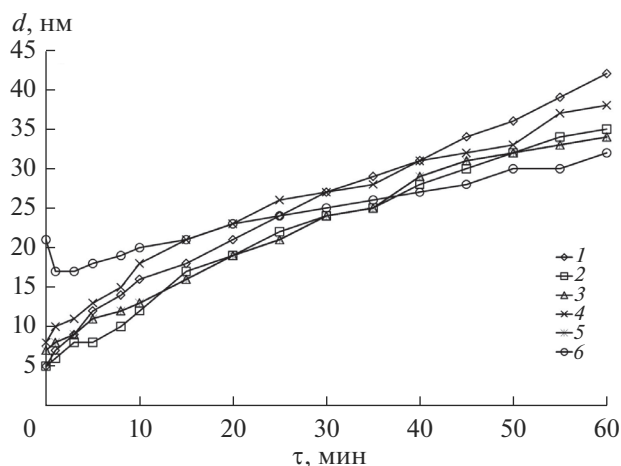


Рис. 1. Кинетические кривые оксидирования при 530°C, 60 мин поверхности образцов GaAs: немодифицированная поверхность (эталон) (1); поверхность, модифицированная парами серы при 170°C, 60 мин (без последующего отжига) (2); по методу 1 (3); по методу 2 (подложка) (4); по методу 2 (крышка) (5); по методу 3 (6).

ружена, что подтверждает необходимость двухстадийной обработки образцов по методу 1.

Исследованием кинетики оксидирования (рис. 1) методом ЛЭ установлен активный рост оксидных пленок на протяжении всего процесса, без выхода кривых на плато, в целом толщины сформированных пленок близки к таковым для эталона (собственное оксидирование GaAs), различие составляет не более 15–20%. На начальном этапе процесса кривые, соответствующие модифицированному парами серы GaAs по методам 2 и 3, расположены выше кривых, соответствующих методу 1 и эталону; интерпретацию этого можно дать на основе данных ОЭС (см. ниже). Для отожженных пленок отмечено хорошее совпадение спектров эллипсометрических параметров, разница между данными ЛЭ и СЭ составляет 10 нм. Пленки после термооксидирования являются слабопоглощающими в области длин волн 450–900 нм и хорошо описываются классической моделью Коши [16, 17] с нормальным законом дисперсии.

Метод ЛРСМА отличается локальностью в латеральном направлении, что в нашем случае не позволяет однозначно определить присутствие в пленках серы ввиду малого ее количества по сравнению с компонентами подложки. Методом ОЭС, позволяющим получить информацию о распределении компонентов в слоях на поверхности подложки до оксидирования, т.е. после обработки образцов серой, а также в пленках после оксидирования таких образцов, для слоев, сформиро-

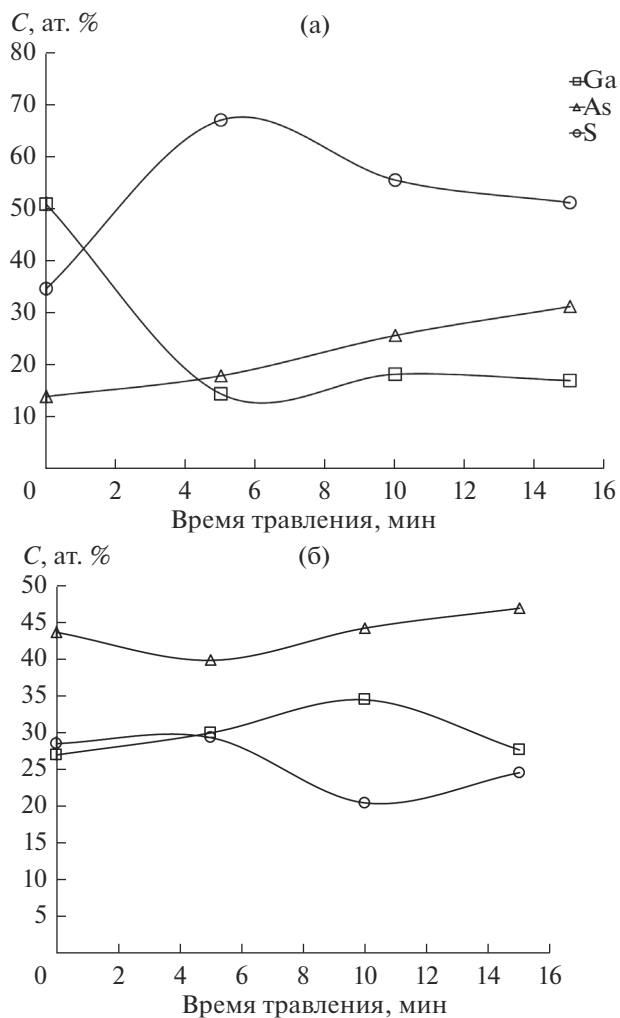


Рис. 2. Оже-профили распределения элементов в приповерхностных слоях образцов GaAs, модифицированных по методу 1 (а), 2 (б).

ванных по методу 1 без оксидирования (рис. 2а), обнаружено наличие серы по всей глубине в количестве порядка 55 ат. %. В пленках, модифицированных по методу 2, до оксидирования (рис. 2б) также присутствует сера по всей глубине в количестве порядка 30 ат. %. В методе 2 меньшее содержание серы может быть связано с увеличением содержания в пленках мышьяка (возможно, особенность методики позволяет уменьшить уход мышьяка с поверхности); при этом рост количества одного компонента закономерно приводит к уменьшению содержания остальных, т. к. расчет ведется на общее содержание всех элементов. Можно предположить, что модифицирование поверхности GaAs парами серы приводит к образованию сульфидов галлия и мышьяка на внутренней границе раздела пленка/полупроводник. В свою очередь это ведет к предотвращению накоп-

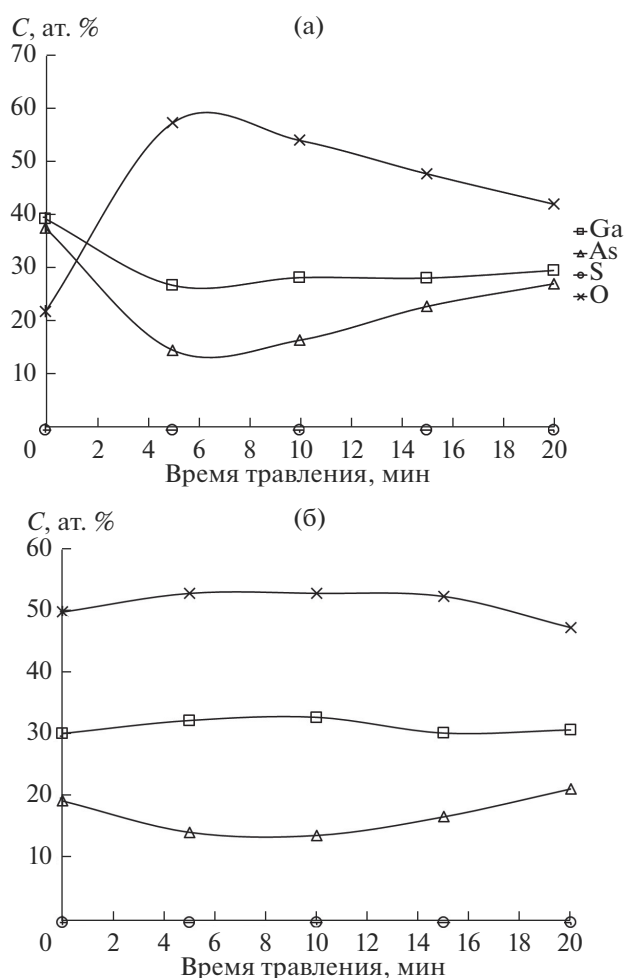


Рис. 3. Оже-профили распределения элементов в приповерхностных слоях GaAs, модифицированных по методу 1 (а), 2 (б), после термического оксидирования в режиме 530°C, 60 мин.

ления недоокисленного As на внутренней границе раздела за счет образования сульфидов мышьяка, что, как будет показано далее, позитивно влияет на диэлектрические свойства образующихся оксидных пленок.

Однако оже-профили распределения компонентов в пленках, синтезированных термооксидированием по методу 1 модифицированного парами серы GaAs (рис. 3а) и термооксидированием методом “сэндвича” по методу 2 (рис. 3б), не показывают наличия серы, что может свидетельствовать о ее преимущественном окислении и удалении с поверхности в газовую фазу в процессе роста пленки. Тем не менее, изначальное присутствие серы на поверхности дает определенный результат, что также будет показано далее.

Из рис. 3 следует, что в пленках, синтезированных по методу 1, на внешней границе раздела содержание компонентов подложки несколько

больше по сравнению с методом 2. Через 20 мин после травления ионами аргона концентрация кислорода остается достаточно высокой, поэтому есть вероятность, что следы серы могли бы быть обнаружены при более длительном травлении, что позволяет сделать предположение о ее влиянии именно на внутреннюю границу раздела пленка/полупроводник.

Одной из сложностей исследования наноразмерных пленок методом РФА является определение их состава в случае нахождения фаз в нанокристаллическом или аморфном состоянии, в этом случае данные РФА малоинформативны. Для пленок, синтезированных по методу 1, в интервале 11°–22° наблюдается гало. Установить, к каким конкретно фазам оно относится, не представляется возможным.

Согласно многочисленным данным [18, 19] и нашим предыдущим результатам [2], Ga₂O₃ является основным компонентом термических оксидных пленок, независимо от природы хемостимуляторов и модификаторов. В ИК-спектрах отражения образцов можно выделить несколько максимумов, отвечающих связям Ga–O ($\nu = 475, 770 \text{ см}^{-1}$), обнаружены и связи S–O ($\nu = 1066 \text{ см}^{-1}$), характеризующие частично окисленное состояние серы, без образования сульфатных группировок [20].

Поверхность GaAs после модифицирования серой в режиме 170°C, 10 мин относительно равномерна, без явно выраженных дефектов, кристаллиты на поверхности не различимы, имеются небольшие включения (рис. 4а). Модифицирование по методу 1 приводит к возникновению зернистой структуры на поверхности без ярко выраженных дефектов, наблюдается явная упорядоченность в латеральном направлении (рис. 4б), максимальный перепад высот рельефа составляет 43 нм. После термооксидирования в режиме 530°C, 60 мин модифицированного парами серы по методу 1 GaAs (рис. 4в) на поверхности имеются включения округлой формы. Для оксидированных образцов, модифицированных по методу 2 (рис. 5), морфология поверхности сходна с предыдущей и с таковой для собственного оксидирования, где также имеются включения округлой формы.

Удельное сопротивление пленок увеличивается для образцов, синтезированных по методу 1, в сравнении с собственными оксидными пленками на GaAs (2.4×10^{10} и $1 \times 10^7 \text{ Ом см}$ соответственно). С ростом толщины пленки сопротивление пропорционально возрастает. В случае пленок, сформированных на поверхности GaAs методом 2, имеет место увеличение удельного сопротивления на порядок (2.4×10^7 и $6 \times 10^8 \text{ Ом см}$ соответственно

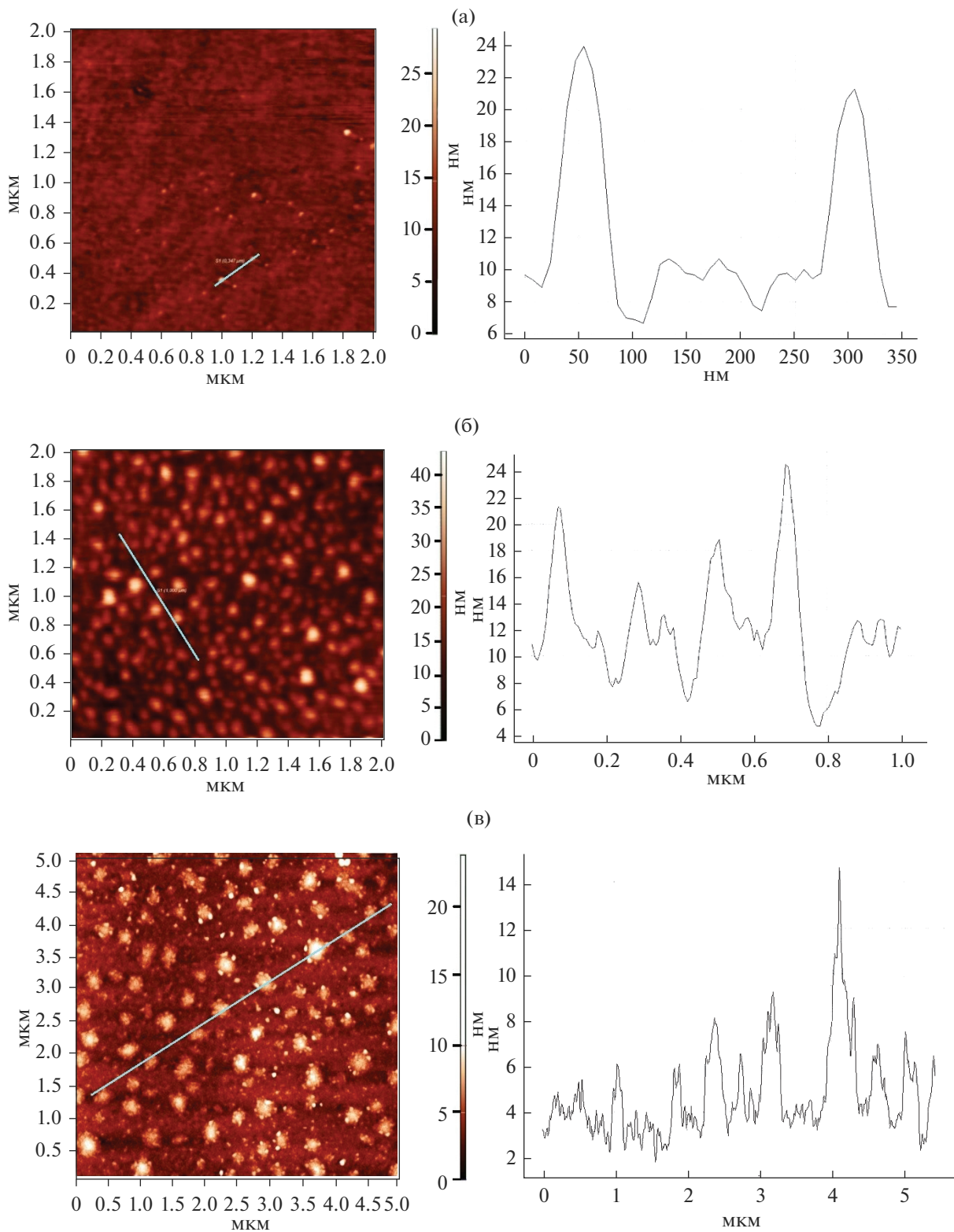


Рис. 4. АСМ-изображения и профили поверхности GaAs после модифицирования парами серы при 170°C, 60 мин (а), по методу 1 (б) и по методу 1 после термоокислорования в режиме 530°C, 60 мин (в) (размер области сканирования 2 × 2 и 5 × 5 мкм²).

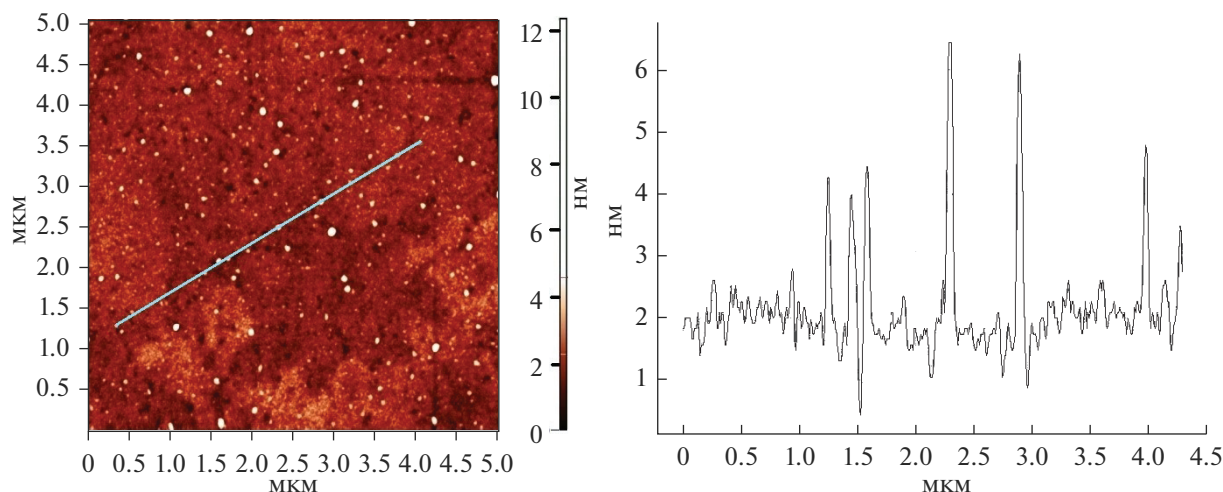


Рис. 5. АСМ-изображение и профиль поверхности термически оксидированного в режиме 530°C, 60 мин GaAs, модифицированного по методу 2 (размер области сканирования 5 × 5 мкм²).

для пленок одинакового порядка толщины) по сравнению с собственными оксидными пленками ($<1 \times 10^7$ Ом см). Удельное сопротивление максимально для пленок, синтезированных по методу 1, и составляет 2.4×10^{10} Ом см (диэлектрические пленки), что, вообще говоря, является значительным достижением для пленок наноразмерного диапазона толщины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно утверждать, что модифицирование парами серы поверхности GaAs с последующим отжигом, а затем термооксидированием приводит к химическому связыванию компонентов подложки с образованием сульфидов. Незначительное влияние такого модифицирования на темп роста пленок (прирост толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием), формируемых в процессе термооксидирования в кислороде, по сравнению с собственным оксидированием GaAs обусловлено торможением диффузии потоков компонентов подложки в пленку из-за этого процесса. Воздействие серы на преокислительном этапе приводит к формированию после термооксидирования диэлектрических пленок, тогда как в отсутствие серы пленки обладают полупроводниковыми свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz J., Schlagenotto H., Scheuermann U., De Doncker R. Semiconductor Power Devices. Physics, Characteristics, Reliability. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2018. 714 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11125-9>
2. Миттова И.Я., Сладкопеевцев Б.В., Томина Е.В., Самсонов А.А., Третьяков Н.Н., Пономаренко С.В. Синтез диэлектрических пленок термооксидированием MnO₂/GaAs // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1149–1156. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>
3. Миттова И.Я., Сладкопеевцев Б.В., Самсонов А.А., Томина Е.В., Андреев С.Ю., Костенко П.В. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термооксидированием MnO₂/InP под воздействием Mn₃(PO₄)₂ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 969–974. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090070>
4. Миттова И.Я., Пухова В.В., Клементьева И.Ф., Семенов В.Н., Кашикар В.М. Получение термическим окислением структур GaAs/Bi₂S₃ и свойства диэлектрических пленок на GaAs // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 9. С. 1431–1434.
5. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников A^{III}B^V // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281–1299.
6. Berkovits V.L., Bessolov V.N., Lvova T.N., Novikov E.B., Safarov V.I., Khasieva R.V., Tsarenkov B.V. Fermi-Level Movement at GaAs(001) Surfaces Passivated with Sodium Sulfide Solutions // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 7. P. 3707–3711. <https://doi.org/10.1063/1.349221>

7. *Bessolov V.N., Lebedev M.V., Konenkova E.V.* Sulfidization of GaAs in Alcoholic Solutions: a Method Having an Impact on Efficiency and Stability of Passivation // *Mater. Sci. Eng.*, B. 1997. V. 44. № 1–3. P. 376–379. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01816-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01816-8)
8. *Yota J., Burrows V.A.* Chemical and Electrochemical Treatments of GaAs with Na₂S and (NH₄)₂S Solutions: A Surface Chemical Study // *J. Vac. Sci. Technol.*, A. 1993. V. 11. № 4. P. 1083–1088. <https://doi.org/10.1116/1.578445>
9. *Rathi M.K., Tsvid G., Khandekar A.A., Shin J.C., Botez D., Kuech T.F.* Passivation of Interfacial States for GaAs- and InGaAs/InP-Based Regrown Nanostructures // *J. Electron. Mater.* 2009. № 20038. P. 2023–2032. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0887-z>
10. *Wang X., Weinberg W.H.* Structural Model of Sulfur on GaAs(100) // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 5. P. 2715–2717. <https://doi.org/10.1063/1.356203>
11. *Sugahara H., Oshima M., Klausner R.* Bonding States of Chemisorbed Sulfur Atoms on GaAs // *Surf. Sci.* 1991. V. 242. P. 335–340.
12. *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 // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. № 22. P. 3035–3037. <https://doi.org/10.1063/1.110250>
13. *Bessolov V.N.* Sulfide Passivation of III–V Semiconductors: Kinetics of the Photoelectrochemical Reaction // *J. Vac. Sci. Technol.*, B. 1993. V. 11. № 1. P. 10–14. <https://doi.org/10.1116/1.586710>
14. *Угай Я.А., Малевская Л.А., Анохин В.З., Муттова И.Я., Пухова В.В.* Эффект взаимного влияния поверхностей полупроводников и металлов при их термическом окислении в “сэндвич” структурах // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 295. № 4. С. 894–896.
15. *Сыров Ю.В.* Взаимодействие антимида индия с насыщенным паром серы // *Докл. Академии наук.* 2016. Т. 471. № 5. С. 555–557. <https://doi.org/10.7868/S0869565216350152>
16. *Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А.* Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников // *Автоматрия.* 2011. Т. 47. № 5. С. 5–12.
17. *Кострюков В.Ф., Муттова И.Я., Швец В.А., Томина Е.В., Сладковцев Б.В., Третьяков Н.Н.* Спектрально-эллипсометрическое исследование тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных методом хемостимулированного термоокисления // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 9. С. 956–962. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1409005X>
18. *Wilmsen C.W.* The Chemical Composition and Formation of Thermal and Anodic Oxides / III–V Compound Semiconductor Interfaces: a Critical Review // *J. Vac. Sci. Technol.* 1981. № 19. P. 279–289.
19. *Guillen-Cervantes A., Lopez-Lopez M., Rivera-Alvarez Z., Lopez-Luna E., Hernandez-Calderon I.* GaAs Surface Oxide Desorption by Annealing in Ultra-High Vacuum // *Thin Solid Films.* 2000. V. 373. P. 159–163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01126-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01126-3)
20. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 335 с.