

©1994

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПАССИВИРОВАННОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ Na_2S ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ С ПОМОЩЬЮ СТМ В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

А.В. Анкудинов, В.М. Лантратов, А.Н. Титков

Представлены результаты СТМ-исследований поверхностей n -GaAs (110), пассивированных в водном растворе Na_2S . Показано, что с помощью Na_2S пассивации можно подготовить поверхность скола с величиной $R_{\text{app}} \leq 0.1$ нм. На СТМ-изображении таким образом подготовленной поверхности ясно видна развитая структура атомных ступеней. При помощи Na_2S пассивации были получены устойчивые к окислению поверхности, что дает возможность использовать их для создания с помощью СТМ искусственного нанорельефа на поверхности. Было также показано, что длительная обработка наряду с пассивацией приводит одновременно и к подтравливанию поверхности. При этом на поверхности развивается структура бугорков травления, ориентированных вдоль направления $[\bar{1}10]$ плоскости скола.

Поверхность арсенида галлия в атмосферных условиях всегда окислена. Большая толщина естественного окисла и неоднородность его стехиометрического состава ограничивают топографическую информацию о поверхности, которую можно получить с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Для успешной работы СТМ в атмосферных условиях необходимо наличие на поверхности тонкого, туннельно прозрачного пассивирующего покрытия. Получение таких покрытий наиболее отработано для кремния [1]. Пассивация GaAs (и других соединений A^3B^5) пока еще не развита в такой мере.

В последнее время появился ряд исследований [2-4], демонстрирующих возможность создания тонких, близких к монослойным, пассивирующих покрытий при обработке поверхности арсенида галлия в водных растворах сульфидов: Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $\text{P}_2\text{S}_5/(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В результате обработки арсенида галлия в этих растворах солей естественного окисла на поверхности заменяется тонкой пленкой изолятора, которая препятствует дальнейшему окислению полупроводника. При интерпретации СТМ-изображения такой пассивированной поверхности надо учитывать, что оно отражает не только реальную топографию, но и отклик СТМ на изменения работы выхода и прозрачности барьера в разных точках поверхности, вызванные локальной химической неоднородностью пассивирующего слоя. Связанная с последним эффектом среднеквадратичная шероховатость изображения R_{app} является критерием качества пассивирующего покрытия [4].

При применении вышеуказанных сульфидных растворов наилучший результат ($R_{app} \leq 0.4$ нм) был достигнут при обработке поверхности арсенида галлия в водном растворе $P_2S_5/(NH_4)_2S$ [5]. Такие поверхности оказались очень устойчивыми к окислению, и величина R_{app} практически не менялась в течение месяца. Пассивация в растворах $(NH_4)_2S$, которую также используют в СТМ-исследованиях [6], дает существенно худший результат: $R_{app} \approx 2$ нм при деградации поверхности в течение суток.

В настоящей работе проведены исследования особенностей пассивации в растворах Na_2S , ранее подробно не изучавшихся. Нам удалось показать, что при малых временах обработки можно, работая в атмосфере азота, получать СТМ-изображения поверхности с R_{app} меньше 0.1 нм. Это дает возможность наблюдать на пассивированной поверхности скола ступени даже атомного размера. В работе было также обнаружено, что более длительная Na_2S пассивация поверхности GaAs может сопровождаться ее частичным подравливанием, приводя к развитию структурированного рельефа. Учет этого эффекта весьма важен, так как получение устойчивых к окислению поверхностей требует более продолжительной пассивации. Величина R_{app} таким образом приготовленных поверхностей все еще меньше 1 нм даже в комнатной атмосфере и не меняется в течение нескольких дней. Мы также демонстрируем возможность применения Na_2S -пассивированных поверхностей для нанесения искусственного нанорельефа с помощью СТМ.

Исследовался GaAs n -типа с концентрацией легирующей примеси 10^{17} и 10^{18} см^{-3} . Во всех экспериментах использовались шайбы металлургического арсенида галлия с ориентацией [001]. Скол проводился непосредственно перед процедурой пассивации. Пассивация осуществлялась в 2.4-М водном растворе сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) при температуре 60°C , время обработки варьировалось от нескольких секунд до нескольких минут. После пассивации образцы промывались в течение короткого времени в деионизованной воде и сушились на воздухе. Время между процедурой скалывания и установкой образца в СТМ обычно не превышало 20 мин. В дальнейшем исследования проводились в обычной лабораторной атмосфере или атмосфере азота. Конструкция микроскопа рассмотрена в нашей предыдущей работе [7].

На рис. 1 представлена топограмма пассивированной в течение 3 с поверхности скола арсенида галлия ($n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$), полученная в атмосфере азота при туннельном токе $I_t = 1$ нА и положительном смещении на игле $U_t = 1.5$ В. Величина R_{app} этой поверхности меньше 0.1 нм. Наблюдается ступенчатая структура поверхности аналогично результатам исследований в высоком вакууме [8]. Линейная плотность ступеней $\approx 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ при направлении [001], высота ступеней варьируется от 0.4 до 2.4 нм. Действительная высота наблюдаемых ступеней, строго говоря, не может быть определена точно из-за искажений реальной топографии поверхности, обусловленных неидеальностью пассивирующего покрытия.

В обычной лабораторной атмосфере R_{app} возрастает примерно на порядок и тонкая структура наблюдаемых ступеней замывается на СТМ-изображении поверхности. Такое ухудшение качества изображения, видимо, вызвано переокислением поверхности в сильном элек-

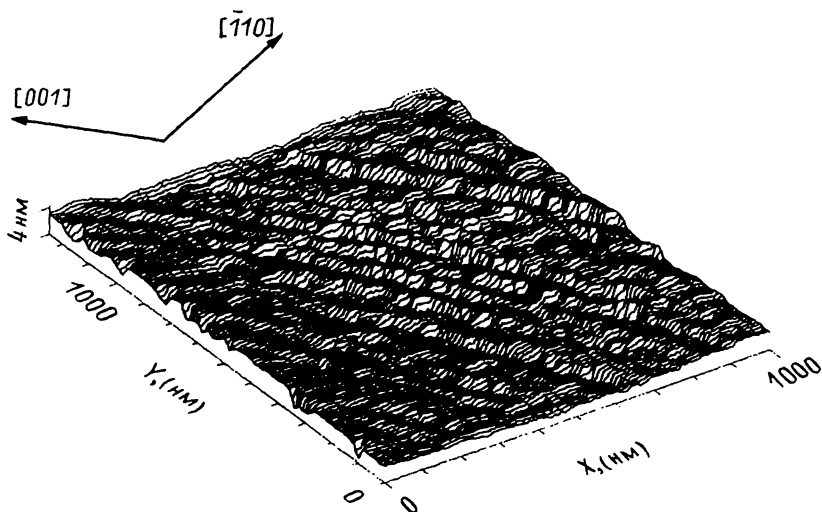


Рис. 1. СТМ-изображение пассивированной поверхности n -GaAs (110), $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $U_t = 1.5 \text{ В}$ (положительное смещение на игле), $I_t = 1.0 \text{ нА}$, полученное в атмосфере азота.

трическом поле туннельного контакта [9]. В целом устойчивость к окислению поверхностей, пассивированных в течение короткого времени, не высока, и они деградируют при контакте с воздухом в течение суток, что приводит к увеличению R_{app} до величины 4–10 нм, характерной для обычной окисленной поверхности. Аналогичные результаты по величине R_{app} и динамике окисления поверхности были получены и на сколах арсенида галлия с легированием 10^{18} см^{-3} . Заметим, однако, что, хотя быстрая пассивация и не подготавливает достаточно устойчивую к окислению поверхность, она тем не менее может быть удоб-

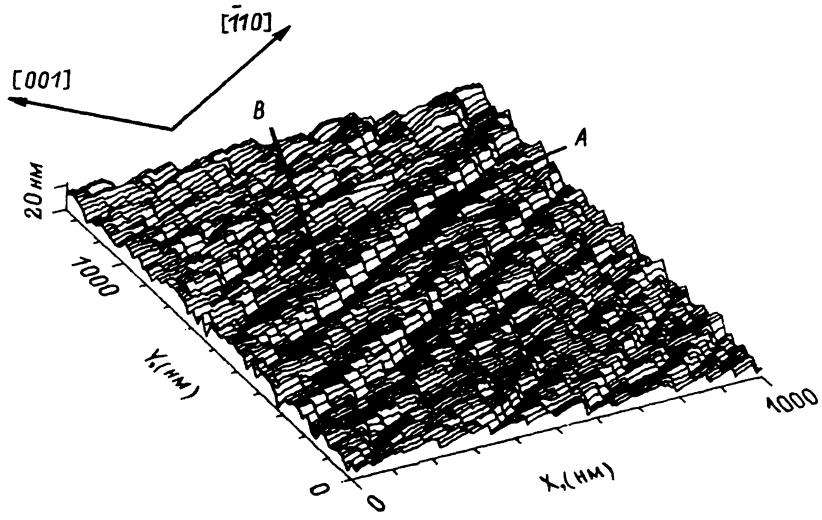


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности n -GaAs(110), пассивированной в течение 30 с, $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $U_t = 3.6 \text{ В}$, $I_t = 1.0 \text{ нА}$, полученное в атмосфере азота.

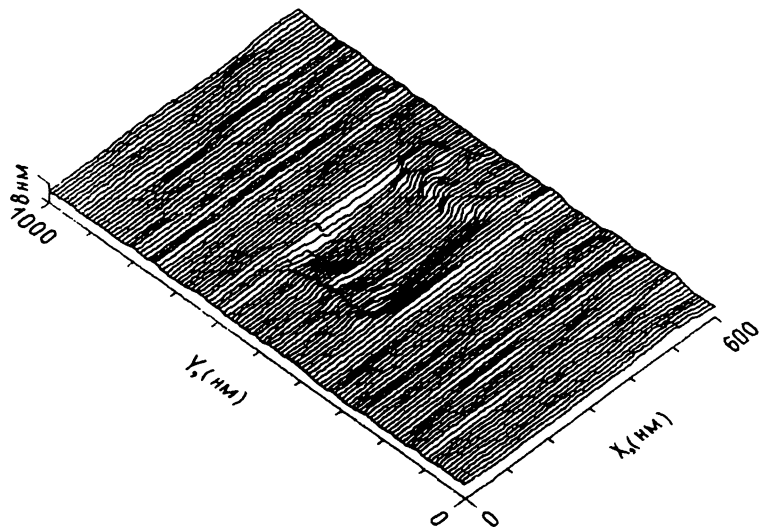


Рис. 3. Прямоугольная искусственная особенность на пассивированной в течение 30 с поверхности n -GaAs(110), $n = 10^{17} \text{см}^{-3}$, созданная с помощью СТМ, работающего на воздухе.

Рабочие параметры: $U_t = 3.5 \text{ В}$, $I_t = 1.0 \text{ нА}$. Размер особенности $200 \text{ нм} \times 160 \text{ нм}$ и 6 нм по вертикали.

ной и эффективной при необходимости выявления близких к атомным особенностям рельефа при работе в атмосфере азота.

Увеличение времени пассивации приводит к образованию более устойчивой к окислению в обычной атмосфере поверхности: R_{app} порядка 1 нм и существенно не меняется в течение нескольких суток. На рис. 2 дано изображение поверхности скола арсенида галлия ($n = 10^{18} \text{см}^{-3}$), пассивированной в течение 30 с. Измерения проводились в атмосфере азота ($R_{app} = 0.5 \text{ нм}$) при положительном смещении на игле $U_t = 3.6 \text{ В}$ и туннельном токе $I_t = 1 \text{ нА}$. В результате увеличения времени пассивации на поверхности образовался вышуклый, ориентированный в направлении $[110]$ рельеф, формируемый асимметричными бугорками. Развитие данного поверхностного нанорельефа мы связываем с травлением полупроводника в пассивирующем растворе.

Поверхность скола арсенида галлия (110) обладает наименьшей энергией связи, поэтому ее можно предположительно считать одной из быстротравящихся плоскостей. Для таких плоскостей при травлении характерно образование вышуклого рельефа или бугорков травления, форма которых также определяются наиболее быстротравящимися плоскостями. Этот принцип имеет в литературе название условия взаимности для травления $[10]$. Экспериментальные данные по измерению скоростей травления различных граней арсенида галлия в водном растворе сульфида натрия нам не известны, однако можно предположить обычную для большинства травителей асимметрию скоростей растворения вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[001]$ поверхности (110) арсенида галлия $[11]$. Тогда общая ориентация рельефа поверхности вдоль $[\bar{1}10]$ может быть объяснена преимущественным растворением на бугорках граней As(111) и Ga(111), а асимметрия формы

бугорков — разной скоростью растворения мышьяковых и галлиевых плоскостей. Обычно мышьяковые плоскости травятся значительно быстрее галлиевых, следовательно, они могут быть наиболее развитыми в огранке бугорков. Поэтому гладкие участки на поверхности бугорков (стрелка B на рис. 2) мы связываем с наблюдаемой плоскостью (110) и гранью $As(111)$, а изрезанные края (стрелка A на рис. 2) — с гранями (100) и (010), так как соответствующая этому направлению галлиевая плоскость ($11\bar{1}$) из-за меньшей скорости растворения может приобретать при травлении бугорков собственный микрорельеф [11].

Проявление следов травления наблюдалось нами только на сильно легированных образцах. Так, например, при концентрации примесей в арсениде галлия 10^{17} см^{-3} поверхность скола, пассивированная в течение 30 с, при тех же значениях R_{app} топографически значительно более гладкая (рис. 3). В атмосферных условиях эта поверхность, так же как и в случае сильного легирования, имеет высокую сопротивляемость к окислению, что подтверждается возможностью многократного воспроизводимого сканирования. Такая стабильная и практически идеально гладкая поверхность может быть использована для решения актуальных задач по созданию с помощью СТМ искусственного нанорельефа [9]. Очевидно, что возможности миниатюризации индуцированных СТМ искусственных особенностей прямо зависят от качества пассивирующего покрытия. На рис. 3 демонстрируется полученная нами прямоугольная искусственная особенность на Na_2S -пассивированной поверхности. Величина размытия стенок ямы ($\approx 40 \text{ нм}$) характеризует возможную степень миниатюризации создаваемого рельефа. Глубина рельефа зависит от времени экспозиции, туннельного тока и напряжения и могла достигать 6 нм.

Разницу в степени гладкости поверхностей скола арсенида галлия с разным легированием (рис. 2,3) естественно связать с зависимостью скорости травления полупроводника от уровня легирования. Отсюда вытекает важность подбора времени пассивации для достижения стабильных и гладких поверхностей у различно легированных кристаллов. Интересно также отметить, что подтравливание поверхности само по себе не ухудшает качества ее пассивации, о чем свидетельствуют одинаковые величины R_{app} .

Таким образом, исследования показали, что достаточно быстрая пассивация арсенида галлия в водном растворе Na_2S позволяет подготавливать поверхность полупроводника с R_{app} , меньшей, чем у P_2S_5 -пассивированной поверхности, и с приемлемой устойчивостью к окислению в течение нескольких часов. Большая устойчивость может быть получена при увеличении времени пассивации. При этом, однако, в сильно легированных кристаллах существует возможность неоднородного травления поверхности и ухудшения гладкости за счет большой скорости травления.

Список литературы

- [1] Higashi G.S., Becker R.S., Chabal Y.J., Becker A.J. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 1656.
- [2] Берковец В.Л., Иванцов Л.Ф., Макаренко И.В., Львова Т.В., Хассиева Р.В., Сафонов В.И. // ФТП. 1991. Т. 25. № 3. С. 379.
- [3] Dagata J.A., Schneir J., Harary H.H., Bennet J., Tseng W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. N 2. P. 1384.

- [4] Dagata J.A., Tseng W., Bennet J., Schneir J., Harary H.H. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 25. P. 3288.
- [5] Dagata J.A., Tseng W., Bennet J., Schneir J., Harary H.H. // Ultramicroscopy. 1992. N 42-44. P. 1288.
- [6] Richter R., Hartnagel H.L. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 137. N 9. P. 2879.
- [7] Анкудинов А.В., Берковец В.Л., Львова Т.В., Титков А.Н. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 5. С. 1301.
- [8] Moller R., Coenen R., Koslowski B., Rauscher M. // Surf. Sci. 1989. V. 217. P. 289.
- [9] Dagata J.A., Tseng W., Bennet J., Dobitz E.A., Schneir J., Harary H.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. N 4. P. 2105.
- [10] Batterman B.W. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 1236.
- [11] Irving B.A. // The Electrichemistry of Semiconductors / Ed. P.J.Holmes. Acad. Press, Lnt.-N.Y., 1962. Chap. 6. P. 262-289.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
13 сентября 1993 г.