

ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ $Al_xGa_{1-x}As$, ПАССИВИРОВАННЫХ В РАСТВОРАХ СУЛЬФИДОВ

В. Л. Берковиц, В. М. Лантратов, Т. В. Львова, Г. А. Шакиашвили,
В. П. Улин, Д. Паже¹

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

¹ Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128, Palaiseau Cedex, France

(Получена 12 июля 1993 г. Принята к печати 26 июля 1993 г.)

Исследовались возможности использования сульфидной пассивации поверхности для осуществления повторного роста методом жидкофазной эпитаксии на экспонированных на воздухе эпитаксиальных слоях твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$. Показано, что пассивация поверхности в растворах сульфида натрия позволяет осуществлять повторный рост на $Al_xGa_{1-x}As$ при содержании алюминия вплоть до $x \approx 0.8$. При этом качество выращенного слоя определяющим образом зависит от условий пассивации: чем больше содержание алюминия в подложке, тем более концентрированный раствор сульфида натрия должен быть использован для получения высококачественного слоя. Пассивация в растворах сульфида аммония, как оказалось, не обеспечивает повторный рост. Для оптимизации условий пассивации исследовалось травление GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$ в растворах сульфида натрия. Обнаружено, что процесс травления идет не монотонно, а затухает со временем вплоть до полной остановки процесса. Предложен механизм наблюдаемых эффектов, основанный на химических реакциях, протекающих на поверхности полупроводника в сульфидных растворах. Рассмотрение этих реакций показывает, что состояние поверхности в процессе пассивации определяется как результат двух конкурирующих процессов: травления полупроводника в щелочной среде и образования пассивирующего покрытия вследствие хемосорбции анионов S^{2-} на поверхности.

Введение

Осуществление повторного роста на поверхности слоев $Al_xGa_{1-x}As$ после их экспонирования на воздухе является серьезной проблемой жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Возникающие трудности связаны с образованием окисной пленки, содержащей окись алюминия Al_2O_3 , которая препятствует смачиванию поверхности полупроводника металлом—растворителем даже при высоких температурах начала роста. В отличие от GaAs окисел с поверхности $Al_xGa_{1-x}As$ удалить термически практически невозможно из-за того, что температура сублимации окиси алюминия существенно превышает температуру разложения самого твердого раствора. Поэтому до сих пор повторный рост удавалось осуществлять только на поверхностях слоев с малым содержанием алюминия ($x < 0.3$) и при высоких температурах начала роста, $\sim 800^\circ C$ [1]. Напротив, окисные пленки на $Al_xGa_{1-x}As$ из-за их высокой термической устойчивости и плохого смачивания часто используются в качестве маскирующего покрытия при селективной ЖФЭ. Существующие приемы повторного роста при ЖФЭ на поверхностях $Al_xGa_{1-x}As$ предусматривают их изоляцию от воздуха в момент окончания первого процесса эпитаксии. По-

верхность твердого раствора закрывают слоем арсенида галлия, который затем при повторной эпитаксии стравливают раствором—расплавом. Такой метод нашел применение при создании меза-полосковых лазеров [2].

Иная возможность заключается в использовании химической пассивации экспонированных на воздухе слоев $Al_xGa_{1-x}As$. При химической пассивации слой естественного окисла заменяется на пассивирующее покрытие, предотвращающее окисление поверхности при ее контакте с воздухом. Использование химической пассивации для решения проблемы повторного роста подразумевает, что такая пассивация совместима с технологическим процессом; само же пассивирующее покрытие должно либо уходить с поверхности при достаточно низких температурах, либо не препятствовать росту, оставаясь при этом достаточно тонким (в пределе — один монослой).

В последнее время активно исследуется впервые предложенная в [3] химическая пассивация поверхности соединений $A^{III}B^V$ водными растворами сульфидов натрия и аммония. В арсениде галлия, исследованном наиболее подробно, такая пассивация существенно изменяет зависящие от поверхности электронные характеристики полупроводника (см. обзор [4] и ссылки там). Считается, что это в конечном счете обусловлено удалением окисла с поверхности в процессе пассивации и образованием покрытия, состоящего из атомов серы, ковалентно связанных с полупроводником. Поэтому использование сульфидной пассивации для решения проблемы повторной эпитаксии может оказаться весьма перспективным. Это подтверждают имеющиеся сообщения о ростовых экспериментах на поверхностях GaAs, обработанных в водных растворах сульфидов. В [5] пассивация применялась для выращивания слоев CaF_2 и BaF_2 . В [6] она использовалась для наращивания поверхности GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

По сравнению с арсенидом галлия сульфидная пассивация поверхности твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ исследована существенно меньше. Однако имеющиеся работы [7, 8], а также близость многих параметров этих соединений дают основание ожидать в них сходство механизма и эффективности сульфидной пассивации.

В настоящей работе мы исследовали возможность использования сульфидной пассивации для наращивания методом ЖФЭ экспонированных на воздухе поверхностей $Al_xGa_{1-x}As$. Мы показали, что обработка окисленных поверхностей $Al_xGa_{1-x}As$ в водных растворах сульфида натрия в целом позволяет осуществлять высококачественный рост при ЖФЭ на этих поверхностях при содержании алюминия вплоть до $x \approx 0.8$. Попытки осуществить повторную эпитаксию с использованием пассивации в растворах $(NH_4)_2S$ не привели к положительному результату.

В работе исследован также процесс травления поверхности твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ в водных растворах Na_2S . Мы обнаружили, что процесс травления твердых растворов идет не равномерно, а затухает по времени вплоть до полной (при определенных условиях) остановки. Для объяснения наблюдаемых явлений рассмотрены химические реакции, протекающие на поверхности полупроводника в сульфидных растворах. Это рассмотрение показывает, что состояние поверхности в растворе есть результат действия двух конкурирующих процессов: травления поверхности и ее пассивации, обусловливаемой хемосорбцией анионов серы.

Эксперимент

Эксперименты проводились на выращенных ЖФЭ в ориентации (100) слоях $Al_xGa_{1-x}As$, содержание алюминия x в которых изменялось в пределах от 0.3 до 0.8. Концентрация донорной примеси составляла $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

При повторной эпитаксии во всех экспериментах выращивался слой $Al_xGa_{1-x}As$ с $x = 0.5$.

Для определения возможности повторного роста не только на поверхности с ориентацией (100) подлежащие зарощиванию слои формировались в виде меза-полосковой структуры. Меза-полосковая структура создавалась химическим травлением на глубину, меньшую, чем толщина слоя твердого раствора. После травления перед повторным ростом подложки выдерживались на воздухе в течение 24 ч. Непосредственно перед повторной эпитаксией образцы помещались в раствор сульфида натрия или сульфида аммония для пассивации поверхности. Мы исследовали влияние концентрации сульфидного раствора и времени обработки на повторный рост. В экспериментах концентрация растворов Na_2S изменялась от 0.6 до 2.4 М, температура во всех случаях была порядка 60 °С. Для оценки эффективности сульфидной пассивации в каждом эксперименте также выполнялось контрольное выращивание на непассивированной поверхности $Al_xGa_{1-x}As$ того же состава, обработанной стандартным образом.

Температуры начала эпитаксиального роста на пассивированных поверхностях изменялись от 500 до 800 °С. Верхнее значение температуры совпадает с приведенным в [1], где сообщается о зарощивании $Al_xGa_{1-x}As$ с $x = 0.2$ методом ЖФЭ. Поиск возможности понижения температуры начала роста при ЖФЭ представляет определенный интерес, поскольку при низких температурах проще управлять толщиной наращиваемого слоя, что удобно при создании приборных структур. В то же время в обычных условиях понижение температуры усугубляет проблему смачивания.

Экспериментальные результаты

1. *Повторный рост.* На рис. 1 представлены микрофотографии поверхностей роста, полученных после повторного выращивания слоя твердого раствора на пассивированных и непассивированных поверхностях $Al_xGa_{1-x}As$. В образцах с $x = 0.4$, пассивированных в 0.6М-растворе Na_2S в течение 10 мин, во всех экспериментах вырастал планарный сплошной эпитаксиальный слой $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ с хорошей морфологией (рис. 1, а). Для сравнения на рис. 1, б представлены результаты повторного выращивания на непассивированной поверхности твердого раствора того же состава. В этом случае не возникает сплошного слоя, а имеет место только островковый рост. Примерно такая же картина наблюдается и при сокращении времени обработки в растворе до 1—2 мин.

Для твердых растворов с большим содержанием алюминия пассивация в 0.6М-растворе Na_2S не позволяет получать при повторной эпитаксии сплошных слоев. Рост приобретает островковый характер, причем размеры островков уменьшаются с увеличением содержания алюминия в твердом растворе. Количество островков на единицу площади при этом на пассивированной поверхности остается всегда большим, чем на непассивированной — ср. рис. 1, с и 1, d.

Как показали наши исследования, применение для пассивации 0.6М-раствора Na_2S позволяет осуществлять высококачественное зарощивание поверхности твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ при $x \leq 0.4$. При тех же временах обработки — порядка 10 мин — зарощивание слоев с более высоким содержанием алюминия требует использования и более концентрированных сульфидных растворов. На рис. 2 представлена микрофотография скола структуры, в которой на слое $Al_xGa_{1-x}As$ с $x = 0.8$ выращен слой твердого раствора с $x = 0.5$. В этом эксперименте поверхность перед эпитаксией пассивировалась

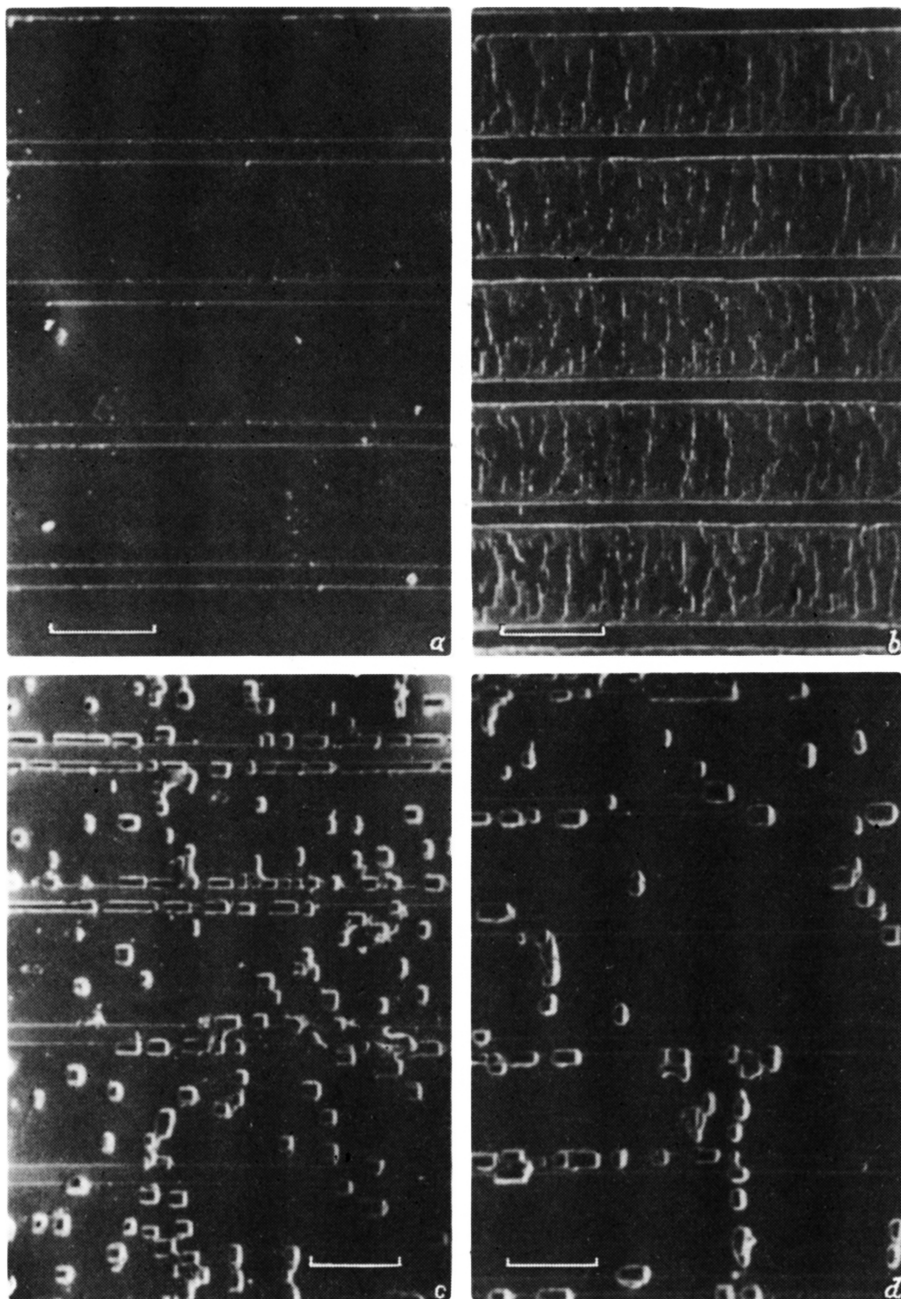


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности эпитаксиального слоя (а) и островков (b, c, d) $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$, выращенных на поверхности $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ (а, b) и $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ (c, d) после пассивации в 0.6M-растворе Na_2S (а, c) и без пассивации (b, d).

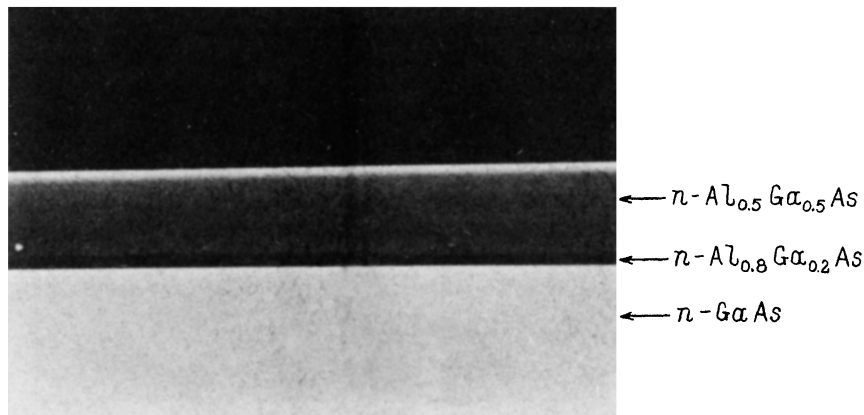


Рис. 2. Электронная микрофотография скола структуры, где верхний слой $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ выращен ЖФЭ на слое $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ после пассивации в 2.4М-растворе Na_2S .

в насыщенном растворе Na_2S . Как видно из рис. 2, граница раздела слоев не содержит дефектов, слой получился сплошной, планарный. Это указывает на полное смачивание пассивированной поверхности раствором—расплавом в процессе эпитаксии.

Таким образом, сульфидная пассивация в растворах Na_2S в целом существенно расширяет возможности повторного выращивания слоев на поверхностях твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом ЖФЭ.

Наши исследования по повторной эпитаксии на пассивированных поверхностях с высоким содержанием алюминия ($x > 0.6$) обнаружили интересный факт необычного влияния температуры начала роста на качество выращенного эпитаксиального слоя. Оказалось, что при температуре начала роста 600°C поверхность $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ удается зарастить полностью. При увеличении же температуры до 750°C в выращенном слое появляются проколы. По нашему мнению, этот факт является косвенным следствием десорбции серы с поверхности твердого раствора. Если рост на пассивированной поверхности начинается при температуре, близкой к температуре десорбции, то поверхность твердого раствора сразу после или в процессе десорбции серы закрывается расплавом галлия. Если же рост начинается при более высокой температуре, то чистая, свободная от серы, поверхность твердого раствора оказывается в контакте с потоком водорода и взаимодействует, по-видимому, со следами кислорода или паров воды в реакторе. Температура десорбции серы с поверхности $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ известна лишь для $x = 0.2$, она практически такая же, как и в GaAs , и составляет $\sim 600^\circ\text{C}$ [8]. Приведенные выше факты косвенно свидетельствуют о том, что и при высоком содержании алюминия ($x = 0.8$) температура десорбции оказывается близкой к 600°C или по крайней мере остается существенно ниже, чем 750°C . В то же время, исходя из известных значений теплот образования сульфидов мышьяка As_2S_3 (40 ккал/моль), галлия Ga_2S_3 (120 ккал/моль) и алюминия Al_2S_3 (172.9 ккал/моль) [4, 9], следует ожидать существенного увеличения температуры десорбции при значениях $x > 0.6$, когда большая часть галлия заменена алюминием. Возможные причины наблюдаемого несоответствия будут обсуждаться далее.

Одним из вероятных применений результатов этих исследований является создание меза-полосковых гетеролазерных структур.

Технология таких структур, как известно, требует зарастивания вытравленных меза-полосков, при этом процесс повторного роста осуществляется не только на плоскости (100), но и на плоскостях с более высокими индексами,

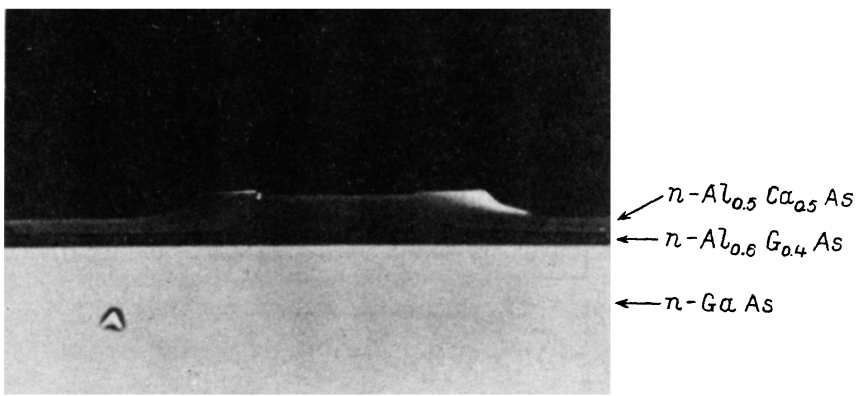


Рис. 3. Электронная микрофотография скола меза-полосковой гетероструктуры, где верхний слой $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ выращен ЖФЭ на слое $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ после пассивации в $2.4M$ -растворе Na_2S .

возникающими на боковой грани травления. На рис. 3 представлена микрофотография скола гетероструктуры. Перед зарастиванием, после создания меза-структуры химическим травлением, образец обрабатывался в $2.4M$ -растворе Na_2S . Из рисунка видно, что рост на боковых гранях идет без дефектов, также как и на планарной части структуры. Использование пассивации поверхности меза-полосковых структур перед зарастиванием позволяет избежать в технологическом процессе галлиевого травления, заменив его на более воспроизводимое и контролируемое химическое травление.

Попытки осуществить зарастивание поверхности $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ после ее обработки растворами сульфида аммония не дали положительного результата. Однако известно, что в последнее время применительно к GaAs пассивация в сульфиде аммония рядом авторов оценивается как более эффективная в смысле удаления кислорода с поверхности по сравнению с Na_2S -пассивацией [10].

2. Травление GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ водными растворами Na_2S . Чтобы выяснить, почему концентрация раствора и время обработки определяющим образом влияют на эпитаксиальный рост, мы исследовали процессы травления GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в водных растворах Na_2S . Травление этих соединений в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ исследовалось в [7]. В наших опытах мы измеряли зависимость глубины травления от времени обработки в растворе. Глубина травления измерялась профилометром по отношению к исходной поверхности, часть которой предохранялась во время травления пленкой SiO_2 . На рисунках 4, а и 4, б представлены результаты, полученные соответственно для $0.6M$ - и $2.4M$ -растворов Na_2S . Обращают на себя внимание два факта: а) Для обоих растворов процесс травления идет неравномерно (рис. 4, а, б). Скорость травления падает со временем, а в $2.4M$ -растворе травление даже останавливается. Этого не наблюдается при травлении в сульфиде аммония — там процесс травления идет с постоянной скоростью [7]. б) Увеличение содержания алюминия приводит к возрастанию скорости травления на начальных стадиях процесса. Эффект особенно заметен при значениях $x \geq 0.6$. Остановка процесса травления в щелочном растворе указывает на существование механизма, конкурирующего с травлением поверхности. Таким механизмом, очевидно, является образование пассивирующего покрытия, защищающего поверхность от дальнейшего травления. Возможные химические механизмы образования этого покрытия будут рассмотрены в следующем разделе. Здесь же мы ограничимся некоторыми замечаниями.

Остановка травления в щелочном растворе (измеренные нами значения $pH \sim 14$) означает еще и отсутствие на поверхности окислов галлия, алюминия

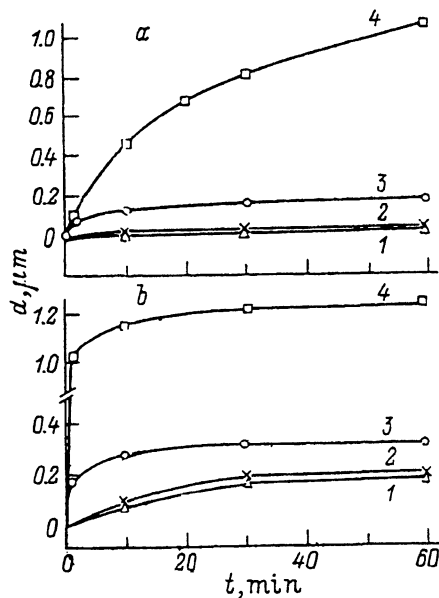


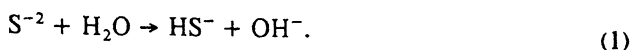
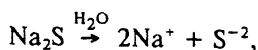
Рис. 4. Зависимость глубины травления d $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от времени обработки t в 0.6М- (а) и в 2.4М- (б), растворах Na_2S . x : 1 — 0.25, 2 — 0.45, 3 — 0.70, 4 — 0.80.

и мышьяка, легко растворимых в щелочной среде. После остановки травления поверхность оказывается полностью покрытой пассивирующим слоем, состоящим, по-видимому, из хемосорбированных атомов серы или серосодержащих компонентов. Это покрытие оказывается достаточно устойчивым по отношению к атмосфере и десорбируется с поверхности при $T \approx 600^\circ\text{C}$. Таким образом обеспечиваются необходимые условия для повторного выращивания слоя. Наблюдаемые нами факты подтверждают высказанные предположения. Действительно, при использовании 0.6М-раствора для больших концентраций алюминия не наблюдается остановки травления. В этих же случаях не удается достичь и высококачественного эпитаксиального роста. Кроме того, длительность обработки в растворе, необходимая для высококачественного зарастивания поверхности, оказывается того же порядка, что и время остановки травления в этих условиях. Например: при $x = 0.8$ и пассивации в 2.4М-растворе в течение 1 мин зарастивание поверхности не удавалось, в то же время обработка в течение 10 мин приводила к остановке травления и обеспечивала зарастивание. На обработанных растворами сульфида аммония поверхностях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ не удалось осуществить повторный эпитаксиальный рост. Это коррелирует с тем, что травление этого соединения в растворе сульфида аммония идет с постоянной скоростью и не останавливается со временем.

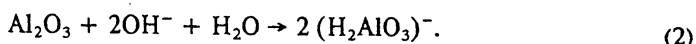
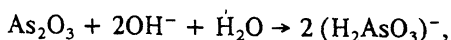
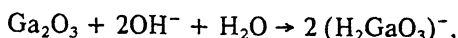
Обсуждение результатов (Образование пассивирующего покрытия)

Возможный химический механизм, отвечающий за прекращение процесса травления и формирование пассивирующего покрытия, естественно объяснить основываясь на химических реакциях, протекающих на поверхности полупроводника в сульфидном растворе.

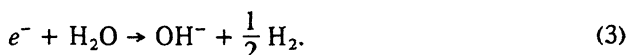
При растворении сульфида натрия в растворе образуются ионы типов S^{-2} , HS^{-} , OH^{-} :



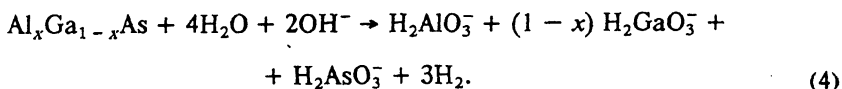
Присутствие анионов гидроксила OH^{-} обуславливает щелочную реакцию сульфидного раствора; контакт окисленной поверхности полупроводника с таким раствором приводит к немедленному удалению с поверхности естественного окисла вследствие образования растворимых в воде соединений



Дальнейшая эволюция свободной от окисла поверхности в сульфидном растворе определяется реакциями атомов поверхности с ионами гидроксила и серосодержащими компонентами раствора. Поскольку анионы OH^{-} , HS^{-} , S^{-2} имеют полностью заполненные валентные орбитали, их хемосорбция на поверхности полупроводника возможна лишь в случае, если оборванные связи атомов поверхности будут свободны от электронов. Имеются по крайней мере две причины, приводящие к освобождению орбиталей атомов поверхности от электронов. Теоретические вычисления показывают, что для основных реконструкций поверхности (100) GaAs оборванные связи атомов галлия и мышьяка должны быть соответственно пустыми и заполненными [11]. В растворе, кроме того, возможна реакция восстановления водорода, идущая за счет реакции окисления с участием электронов с оборванных связей:

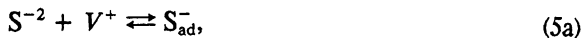


Образовавшиеся вследствие указанных причин центры поверхностей адсорбции (т. е. атомы поверхности с незаполненными оборванными связями) будут взаимодействовать с анионами гидроксила OH^{-} и серосодержащими компонентами раствора — анионами HS^{-} , S^{-2} . Оценки разностных величин теплот адсорбции перечисленных анионов на атомы поверхности показывают, что вероятность адсорбции на металлы (галлий, алюминий) для анионов гидроксила на несколько порядков выше, чем для серосодержащих анионов, в то время как для адсорбции на мышьяк имеет место обратная ситуация. Адсорбция анионов гидроксила приводит к разрыву связей поверхностных атомов с кристаллом, образованию галлатов, арсенидов и алюминатов ионов и переходу их в раствор, т. е. обуславливает травление поверхности



Поскольку образование гидроксидов алюминия значительно выгоднее термодинамически, чем образование гидроксидов галлия и мышьяка, следует ожидать, что травление поверхности $Al_xGa_{1-x}As$ в сульфидном растворе будет снижать относительную концентрацию алюминия на поверхности. С этим же вероятно, связано и ускорение травления твердого раствора при $x > 0.6$ (см. рис. 4).

Серосодержащие компоненты раствора HS^- , S^{-2} могут образовывать с поверхностью связи различных конфигураций [12]. Поэтому для выяснения характера связи, реализующейся в растворах Na_2S , необходимо учитывать относительные концентрации этих компонент. Они, в свою очередь, сильно зависят от pH раствора. Для концентраций растворов Na_2S в интервале $0.6M \div 2.4M$ измеренные нами значения pH меняются от 13.6 до 13.9. Оценки, сделанные на основании известных величин первой и второй констант диссоциации H_2S ($k_1 = 8.9 \cdot 10^{-8}$, $k_2 = 1.3 \cdot 10^{-13}$ [13]), показывают, что для приведенных значений pH в сульфидных растворах присутствуют только анионы S^{-2} и HS^- , причем концентрация анионов S^{-2} приблизительно равна концентрации анионов HS^- при $pH = 13.6$ и на порядок больше при $pH = 13.9$. Согласно расчетам [12], наиболее энергетически выгодная (а значит, и наиболее прочная) связь $\text{S}-\text{GaAs}$ на поверхности (100) реализуется, когда атом серы занимает мостиковое положение между двумя соседними атомами одного сорта. Мостиковая конфигурация связи $\text{S}-\text{Ga}$ была установлена и в экспериментах — оптических [14] и фотоэмиссионных [15]. Именно анионы S^{-2} могут адсорбироваться на поверхности GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с образованием мостиковой конфигурации. Процесс хемосорбции анионов S^{-2} может происходить в две стадии, описываемые поверхностными реакциями типа



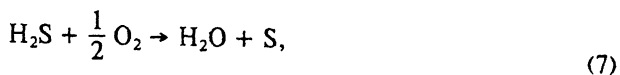
Здесь V^+ — однозарядовый центр поверхностной адсорбции, т. е. атом поверхности с одной свободной оборванной связью. Хемосорбция на двухзарядовые центры V^{++} (два соседних атома, имеющих по одной опустошенной связи), прямо приводящая к образованию мостиковой конфигурации, вносит меньший вклад в образование поверхностных связей из-за меньшей концентрации двухзарядовых центров в каждый момент времени. Однако этот процесс также возможен, и в особенности, когда центрами адсорбции являются атомы металла



Важно, что практически необратимые реакции (5b) и (6), идущие одновременно с травлением [реакция (3)], приводят к постепенному накоплению атомов серы, связанных с поверхностью мостиковым образом. Разумно предположить, что именно процессы (5b) и (6) ответственны за замедление и остановку травления, и, таким образом, за формирование пассивирующего покрытия. С учетом приведенных рассуждений поверхность твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, обработанную в растворе сульфида натрия вплоть до остановки процесса травления, можно упрощенно представить следующим образом. В результате щелочного травления она сильно обеднена алюминием и в меньшей степени — галлием. Связанный с поверхностью кислород практически отсутствует. Непосредственно с атомами поверхности связано покрытие, образованное атомами серы в мостиковой конфигурации. Это покрытие устойчиво в течение некоторого времени к воздействию атмосферы. Приведенные рассуждения позволяют понять близость температур десорбции серы с поверхностями GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, установленную в [8] и косвенно подтверждаемую в наших опытах. Что касается обнаруженных трудностей повторной эпитаксии при высоких температурах начала роста, то они, вероятно, вызваны десорбцией мышьяка, появлением вследствие этого алюминия на поверхности и его последующей реакцией с остатками кислорода в реакторе.

Прокомментлируем кратко отсутствие зарастивания поверхности образцов, пассивированных в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В этом растворе $pH = 8.6$, что существенно меньше, чем в растворе Na_2S . Поэтому в нем, как показывают оценки,

доминируют анионы HS^- , которые могут образовывать с поверхностью только одну связь. Кроме того, в растворе появляется заметное количество сероводорода, окисление которого приводит к образованию элементарной серы:



В присутствии элементарной серы в растворе обычно возникают [см. (8)] полисульфидные цепи, реакция которых с поверхностью может приводить к образованию связей типа As-S-S...S-As [16]. В этом случае значительная часть атомов поверхности оказывается слабо связанной с пассивирующим покрытием. В [17], действительно, было показано, что на пассивированной в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ поверхности GaAs при толщине сульфидного покрытия в один монослой только 10—20% атомов мышьяка связаны с серой. Можно предположить, что такого слабо связанного покрытия недостаточно для остановки травления. К тому же и само травление идет в растворе сульфида аммония значительно медленнее из-за малой величины pH [7]. Поэтому весьма вероятно, что для существенного обеднения поверхности алюминием требуются очень большие времена обработки [18]. Поскольку алюминий исключительно чувствителен к присутствию кислорода, некоторое количество двуокиси алюминия в этих условиях всегда присутствует на поверхности. Для подтверждения высказанных предположений необходимы дополнительные эксперименты.

Приведенное рассмотрение позволяет понять на качественном уровне наблюдаемые в экспериментах замедление и остановку травления GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в водных растворах сульфида натрия и составить некоторое представление о свойствах пассивированной поверхности, на которой осуществляется повторный рост. Отметим, что в нашем рассмотрении взаимодействие полупроводника с серосодержащими компонентами раствора ограничивается их хемосорбцией на поверхности. Альтернативные модели образования пассивирующего покрытия рассматриваются в [7, 19].

Заключение

Мы показали, что пассивация в растворах сульфида натрия позволяет при определенных условиях осуществлять высококачественный повторный рост на поверхности слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом ЖФЭ. Повторный рост возможен при содержании алюминия вплоть до $x \approx 0.8$. Оптимизация процесса обработки потребовала исследования травления GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в указанных растворах. При этом обнаружены не наблюдающиеся ранее факты замедления травления и даже его остановки. Для объяснения совокупности полученных результатов мы предлагаем качественную модель, опирающуюся на химические реакции на поверхности полупроводника и позволяющую понять химические механизмы наблюдаемых эффектов. В заключение отметим, что несмотря на многочисленные попытки, сульфидная пассивация соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ до сих пор реально не нашла практического применения. Причина состоит в том, что эффект изменения электронных характеристик поверхности, которому уделялось основное внимание, оказывается весьма недолговечным из-за деградации пассивирующего покрытия на воздухе. В технологических процессах преобладание пассивированной поверхности на воздухе может быть сведено к минимуму, свойства самого же пассивирующего покрытия оказываются вполне совместимыми с распространенной технологией ЖФЭ. Таким образом, исполь-

зование сульфидной пассивации перед повторной эпитаксией представляется, на наш взгляд, достаточно перспективным.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность О. В. Титковой за проведение профилометрических измерений, С. И. Трожкову за изготовление электронных микрофотографий, а также В. М. Андрееву и Б. В. Царенкову за постоянный, стимулирующий интерес. Д. Паже выражает свою признательность Российской академии наук за помощь в организации его работы в Санкт-Петербурге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] T. Tsukada. Appl. Phys. Lett., 28, 697 (1978).
- [2] В. М. Андреев, А. Б. Казанцев, В. Р. Ларионов, В. Д. Румянцев, В. П. Хвостиков. Письма ЖТФ, 17, 1 (1991).
- [3] S. J. Sandroff, R. N. Nottenburg, J. C. Bichoff, R. Bhat. Appl. Phys. Lett., 51, 33 (1987).
- [4] C. J. Spindt, W. E. Spicer, Proc. XII state-of-the-art Progr. Comp. Semicond. (ed. by D. C. D'Avanzo, R. E. Enstrom et al.). The Electrochemical Society, Pennington, N. Y., 90, 15 (1990).
- [5] L. S. Hung, G. H. Braunstein, L. A. Bosworth. Appl. Phys. Lett., 60, 201 (1992).
- [6] M. R. Melloch, M. S. Carpenter, T. E. Dungan, D. Li, N. Otsuka. Appl. Phys. Lett., 56, 1064 (1990).
- [7] J.-W. Seo, T. Koker, S. Agarwala, I. Adesida. Appl. Phys. Lett., 60, 1114 (1992).
- [8] H. Oigawa, J.-F. Fan, Ya. Nannichi. H. Sugahara. M. Oshima. Japan. J. Appl. Phys., 30, L322 (1991).
- [9] З. С. Медведева. Халькогениды элементов IIIб подгруппы периодической системы, 198. М.: Наука (1968).
- [10] H. Sugahara, M. Oshima. J. Appl. Phys., 68, 4349 (1991).
- [11] M. D. Pashley. Phys. Rev. B, 40, 10481 (1989).
- [12] T. Ohno, K. Shiraishi. Phys. Rev. B, 42, 11194 (1990).
- [13] CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc., Rose Raton FL (1975).
- [14] V. L. Berkovits, D. Paget. Appl. Phys. Lett., 61, 1835 (1992).
- [15] H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, Ya. Nannichi. J. Vac. Sci. Techn. A, 11, 52 (1993).
- [16] S. J. Sandroff, M. S. Hegde, C. C. Cang. J. Vac. Sci. Techn. B, 7, 841 (1989).
- [17] K. M. Geib, J. Shin, C. W. Wilsen. J. Vac. Sci. Techn. B, 8, 838 (1990).
- [18] T. Tamanuki, F. Koyama, K. Ica. Japan. J. Appl. Phys., 31, 3292 (1992).
- [19] V. N. Bessolov, M. L. Lebedev, E. B. Novikov, B. V. Tsarenkov. J. Vac. Techn. B, 11, 10 (1993).

Редактор Л. В. Шаронова
