

# Формирование структуры собственного оксида на поверхности $n$ -GaAs при естественном окислении на воздухе

© Н.А. Торхов<sup>†</sup>

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия

(Получена 3 февраля 2003 г. Принята к печати 6 февраля 2003 г.)

С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии обнаружено, что пленка собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs(100) образована плотно смыкающимися между собой нанокластерами, состоящими из оксидов Ga, As и избыточного слоя As на интерфейсе  $\text{Ga}_2\text{O}_3/n$ -GaAs. При этом фрактальная структура поверхности кластеров образована тремя уровнями подобных элементов зерновидной формы, пространственные размеры которых удовлетворяют соотношению 9 : 3 : 1. В трехмерном случае на одном „зерне“ может располагаться около 6 меньших по размеру зерен. Было рассмотрено 2 возможных случая формирования фрактальной структуры кластеров. В первом случае, когда потоки количества веществ  $\text{As}_2\text{O}_3$  и As по поверхности равны, формирование структуры кластеров определяется процессом диффузии As по поверхности кластера. Во втором, когда поток As превышает поток  $\text{As}_2\text{O}_3$ , формирование структуры кластеров определяется процессом диффузии Ga по поверхности кластера. Рост кластеров при нормальных условиях и, следовательно, увеличение толщины пленки оксида прекращаются, когда кластеры плотно смыкаются между собой. Это затрудняет диффузию реагентов через пленку оксида и протекание химических реакций.

## 1. Введение

Часто при проведении технологических операций по изготовлению полупроводниковых приборов не удается избежать контакта поверхности полупроводника с кислородом атмосферы, что неизбежно ведет к ее окислению [1–5]. При этом изменяются не только электрохимические свойства поверхности, но и ее структура и морфология. Это в свою очередь необходимо учитывать при разработке технологических операций на нано- и субмикронном уровне.

К настоящему времени в печати мало работ, посвященных структурным исследованиям пленок собственного оксида  $n$ -GaAs и их влиянию на морфологию поверхности. Считается только, что пленка собственного оксида аморфна [1–19]. Основной объем исследований, выполненный в данном направлении, был направлен на изучение химического состава этих пленок [12–19]. Так, авторами [12] в результате расчета фазовой диаграммы Ga–As–O, а также проведенных экспериментов было показано, что в термодинамическом равновесии с GaAs при нормальных условиях (НУ) могут находиться только  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и элементарный As. Система  $\text{As}_2\text{O}_3$ – $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на поверхности GaAs считается термодинамически неустойчивой. Уже при комнатной температуре система медленно стремится в состояние термодинамического равновесия в соответствии с фазовой диаграммой через эндотермическую реакцию замещения. Таким образом, как сообщалось в работе [12], на воздухе при НУ на поверхности GaAs существует тонкий слой собственного оксида, состоящий в основном из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с элементами  $\text{As}_2\text{O}_3$  и монослоя свободного As. В дальнейшем авторами [20,21] было показано, что

пленка собственного оксида GaAs(100) состоит в основном из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и избыточного слоя As на интерфейсе GaAs(100)/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

С использованием сканирующей туннельной микроскопии в работе исследовались структура поверхности собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs и механизм его роста на воздухе при нормальных условиях. Показано, что пленка собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs образована имеющими фрактальную структуру нанокластерами, состоящими из  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с избыточным слоем As на интерфейсе GaAs(100)/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

## 2. Методика проведения эксперимента

Для исследования структуры поверхности собственного оксида использовались эпитаксиальные слои  $n$ -GaAs(100). Состояние поверхности слоя  $n$ -GaAs исследовались методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием сканирующего микроскопа СММ-2000ТА [ЗАО „КПД“ (Москва, МИЭТ)]. Для получения хороших СТМ-изображений поверхности со стороны  $n^+$ -слоя подложки создавался омический контакт электрохимическим осаждением  $\text{GeNi} + \text{Au}$  с последующим отжигом в атмосфере водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$ . Затем к омическому контакту припаялась золотая или медная проволока для обеспечения электрического контакта между образцом и электрической схемой микроскопа. Как показано в работах [2,3], подобная методика позволяет получать достаточно хорошие изображения поверхностей на атомном уровне не только тонких собственных оксидов легированных эпитаксиальных слоев  $n$ -GaAs, но и тонких ( $\sim 10$  нм) диэлектрических пленок  $\text{SiO}_2$  [3]. Трехмерные СТМ-измерения рельефа поверхности проводились платиновой

<sup>†</sup> E-mail: tna@ic.tsu.ru

иглой (Pt 99.99) при НУ в режиме постоянного тока. Напряжение между иглой и поверхностью полупроводника выбиралось равным 1.5 В. Для проведения количественных исследований рельефа поверхностей с использованием прилагаемого к сканирующему мультимикроскопу пакета программ строились поперечные сечения (профили) исследуемых поверхностей. Анализ изображения осуществлялся также и с помощью программы, позволяющей осуществлять трассировку изображения рельефа поверхности по контуру с заданной точностью  $L$ . В результате проведения трассировки получалось контурное изображение рельефа поверхности. Одновременно с этим программа осуществляла подсчет таких объектов (контуров), обнаруженных в результате трассировки. Из анализа полученных СТМ-изображений методом триангуляции определялась фрактальная (хаусдорфова) размерность  $D$  исследуемой поверхности [22–24] с использованием выражения

$$D = \frac{\ln n}{\ln \eta}, \quad (1)$$

где  $\eta$  — изменение масштаба размеров, а  $n$  — изменение числа масштабов, укладываемых в измеряемом объекте.

Структура тонкой приповерхностной области образцов исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение при энергии электронов 75 КэВ с использованием промышленного электронографа ЭМР-102. Для исследования структуры приповерхностной области  $n$ -GaAs, свободной от собственного оксида, непосредственно перед загрузкой в вакуумную камеру электронографа с поверхности в аммиачном травителе  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:5$  (АМ-травитель [2]) удалялась пленка собственного оксида. В дальнейшем обработанную в АМ-травителе поверхность будем называть свободной поверхностью, а окисленную поверхность — исходной. По данным эллипсометрии, толщина пленки собственного оксида исходной поверхности составляла  $\sim 3.5$  нм, а толщина приповерхностного слоя свободной поверхности с отличной от объема диэлектрической постоянной  $\epsilon$  после обработки в АМ-травителе — 0.6–1 нм, что практически совпадает с толщиной модифицированного слоя поверхности GaAs(100) [2]. Толщина слоя, на котором происходила дифракция электронного луча, определялась по положению на электронограмме центрального пятна и составляла  $\sim 3$  нм. С целью получения более контрастного изображения негативы электронограмм обрабатывались с использованием графического редактора CorelDraw9 с применением трехмерного эффекта „рельеф“.

### 3. Результаты и обсуждение

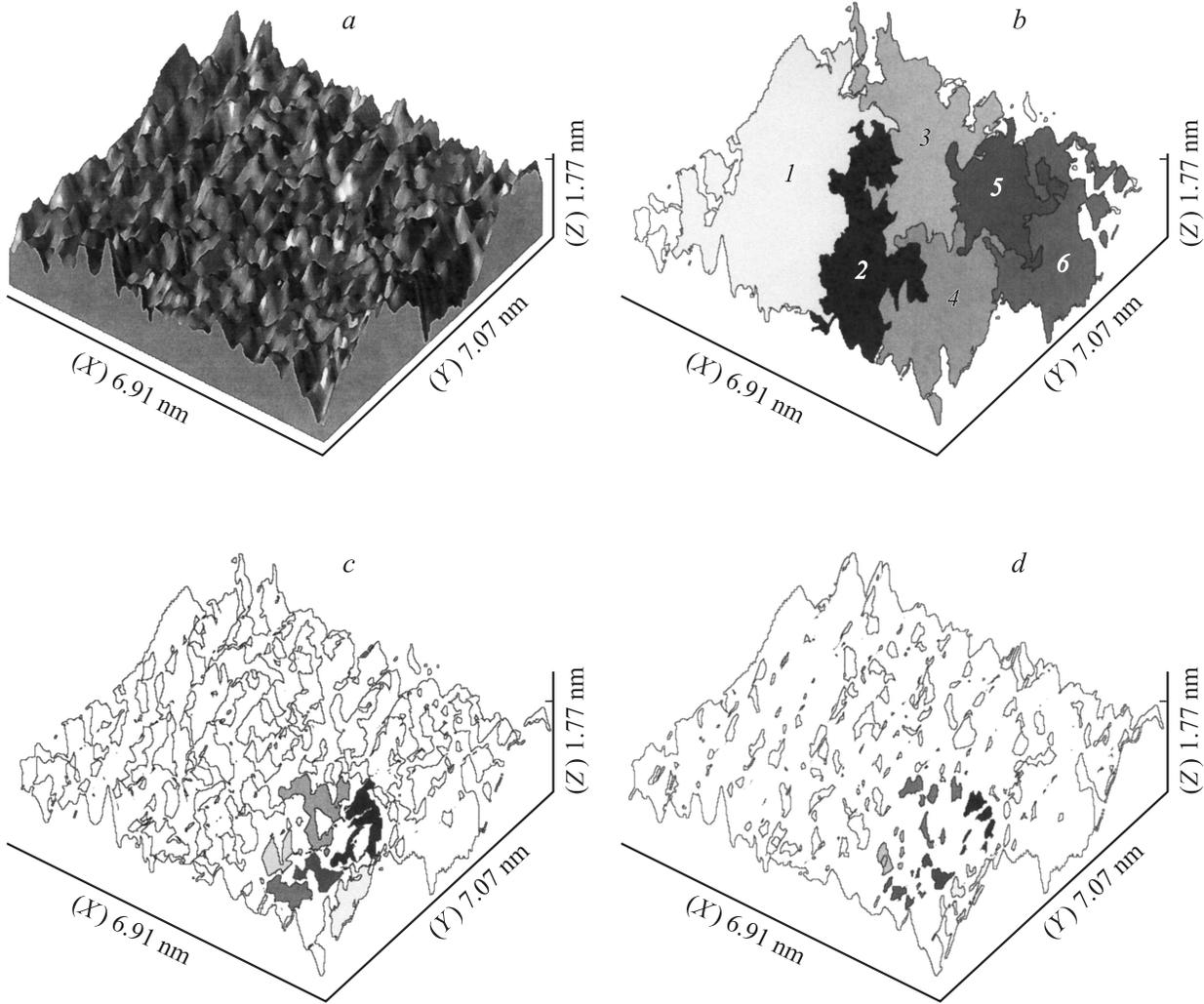
Для анализа рельефа поверхности собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs использовалось трехмерное изображение ее участка, полученное на сканирующем

туннельном микроскопе. Как показали результаты исследований на нанометровом уровне, рельеф поверхности собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs сильно неоднороден. Как видно из рис. 1, *a*, поверхность не является гладкой, а имеет зернистую структуру, характерную для собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs [2]. Анализ СТМ-изображений показал, что пленка собственного оксида обладает квазипериодическим „зерноподобным“ рельефом с характерными горизонтальным  $l_{xy}$  и вертикальным  $l_z$  размерами, зависящими от величины измерительного масштаба  $L$ . Оказалось, что зерна расположены на поверхности не беспорядочно, а собраны в отдельные плотно прилегающие друг к другу скопления — кластеры с характерным горизонтальным размером  $l_{xy}$  порядка 9 нм. Изображение поверхности после полного окисления, содержащее кластеры оксида ( $\sim 9$  нм), целиком не приведено, чтобы более детально и в одном масштабе показать структуру поверхности кластера на разных уровнях.

Для примера на рис. 1, *a* представлено контурное изображение участка поверхности одного из таких кластеров, а не всей его поверхности. Детальное исследование поверхности большого количества кластеров показало, что на их поверхности может располагаться в среднем по 6 подобных объектов меньшего размера с  $l_{xy} \sim 3$  нм (рис. 1, *b*), а на тех в свою очередь еще по 6 более мелких подобных объектов с  $l_{xy} \approx 1$  нм (рис. 1, *c*). Дальнейшее уменьшение  $L$  показало, что на каждом из объектов с  $l_{xy} \approx 1$  нм также может располагаться в среднем по 6 более мелких объектов с характерными размерами от 0.5 нм и меньше (рис. 1, *d*). Дальше деление прекращается. Исследования показали, что эти объекты уже не удовлетворяют условию подобия по отношению к предыдущим подобным объектам.

Таким образом, при каждом последующем уменьшении  $L$  в 3 раза каждая из подобных фигур разбивалась еще на другие 6 меньших. Для удобства визуального наблюдения фигуры, на которые распадается большая фигура (объект), закрашивались в отдельный тон серого цвета (рис. 1, *b–d*).

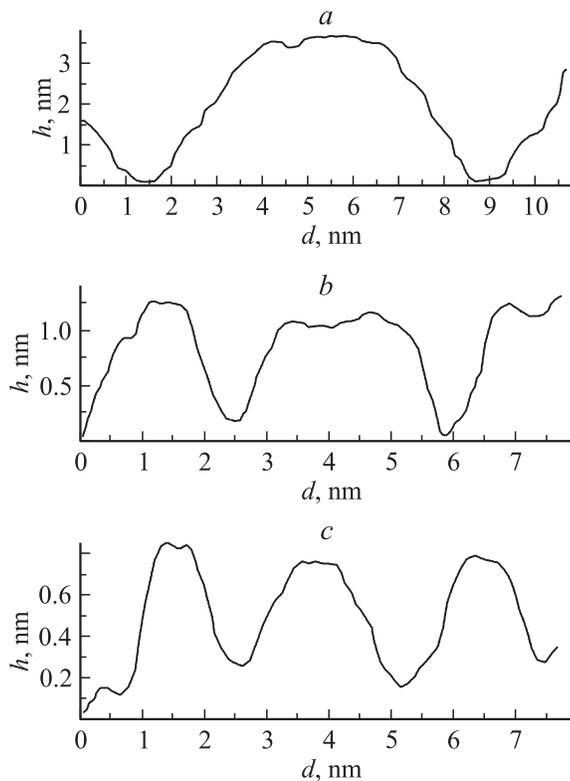
Количественные исследования рельефа поверхности также подтвердили полученные результаты. Из поперечных профилей (рис. 2, *a–c*) видно, что в одномерном случае длина огибающей кривой существенным образом зависит от величины  $L$ . При этом число масштабов, укладываемых вдоль кривой, определяется соотношением  $KL^{-D}$ , что указывает на существование элементов подобия, где  $K$  — некоторая константа, а  $D$  — размерность пространства [22]. Анализ изображения поверхности показал, что в трехмерном случае элементами подобия являются бугорки или „зерна“. Как видно из рис. 1, *b, c* и рис. 2, мелкие зерна расположены на более крупных, а те в свою очередь на еще более крупных по размеру зернам. Статистический анализ размеров зерен исследуемой пленки, выполненный с использованием



**Рис. 1.** СТМ-изображения участка поверхности кластера собственного оксида *n*-GaAs исходного образца: *a* — полученное при увеличении  $2^{21}$ ; *b-d* — контурные изображения при измерительном масштабе  $L_{xy}$ , нм: *b* — 3, *c* — 1, *d* — 0.1.

трассирующей программы, показал, что зерна по размерам можно условно разделить на 3 множества. В дальнейшем зерна одного множества будем называть уровнем. Для первого уровня примем  $L_{xy} = 9$  нм и  $L_z = 3$  нм. Получаем, что горизонтальный размер зерен первого уровня в среднем составляет в поперечном диаметре  $l_{xy} \approx 9$  нм и по вертикали  $l_z \approx 3.5$  нм. Расстояние между зернами (*peak to peak value*) [9] в среднем также одинаково и составляет  $\sim 9$  нм. Исследования, выполненные с использованием других масштабов, показали, что для второго [ $L_{xy} = 3$  нм и  $L_z = 1.2$  нм (рис. 1, *b*)] и третьего [ $L_{xy} = 1$  нм и  $L_z = 0.4$  нм (рис. 1, *c*)] уровней морфология поверхности и форма зерен практически не меняются. Изменяется только размер зерен и расстояние между ними. Согласно полученным результатам, размер зерен второго уровня составляет  $l_{xy} = 3$  нм и  $l_z \approx 1-1.3$  нм, расстояние между зернами  $\sim 3$  нм. Для третьего, последнего, уровня  $l_{xy} \approx 1$  нм и  $l_z \approx 0.4-0.5$  нм, расстояние между зернами  $\sim 1$  нм.

Таким образом, линейные размеры зерен первого, второго и третьего уровней пропорциональны соотношению 9 : 3 : 1. В результате видно, что поверхность собственного оксида эпитаксиального *n*-GaAs, полученная окислением на воздухе при НУ, образована тремя уровнями подобных элементов, по форме напоминающих зерна. Наличие подобных элементов (зерен) на поверхности оксида *n*-GaAs в исследуемой области масштабов ( $1 \leq L_{xy} \leq 9$  нм и  $0.4 \leq L_z \leq 3$  нм) позволяет говорить о том, что поверхность самоаффинна. В результате несложных вычислений с использованием выражения (1) значение хаусдорфовой размерности  $D$  самоаффинной поверхности собственного оксида получается равным  $D \approx 2.34$ . Интерпретация дробной размерности заключается в том, что исследуемая поверхность собственного оксида хотя и близка к двумерной ( $D = 2$ ), но обладает также и некоторыми свойствами трехмерности, т.е. каким-то образом характеризуется не только площадью, но и объемом. Узость исследуе-



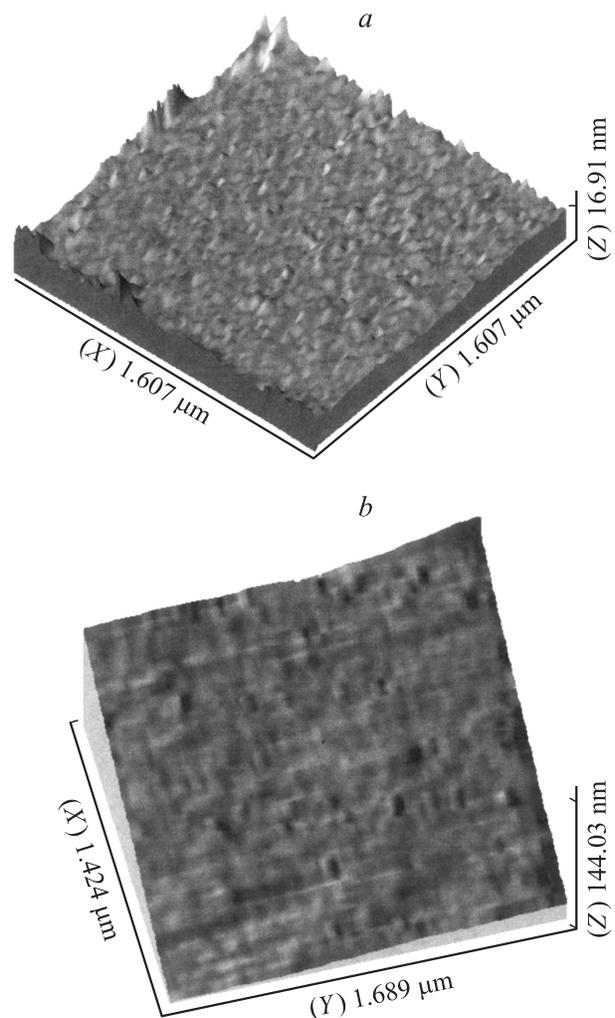
**Рис. 2.** Поперечные сечения рельефа окисленной поверхности исходного образца (профили), полученные при величине измерительного масштаба  $L_{xy}$ , нм:  $a$  — 9,  $b$  — 3,  $c$  — 1.

мой области масштабов, в которой поверхность может иметь свойства объема, говорит о том, что свойства поверхности собственного оксида на наноуровне могут значительно отличаться от свойств этой же поверхности на субмикронном уровне, что, по всей вероятности, необходимо учитывать при планировании и проведении технологических операций. При  $L \gg 9$  нм фигуры, подобные зернам на поверхности пленки собственного оксида исходного образца, наблюдать не удастся, а сама поверхность выглядит гладкой (рис. 3,  $a$ ). Измерение размерности поверхности собственного оксида на субмикронном уровне (для  $L \gg 9$  нм) дало значение  $D = 2$ .

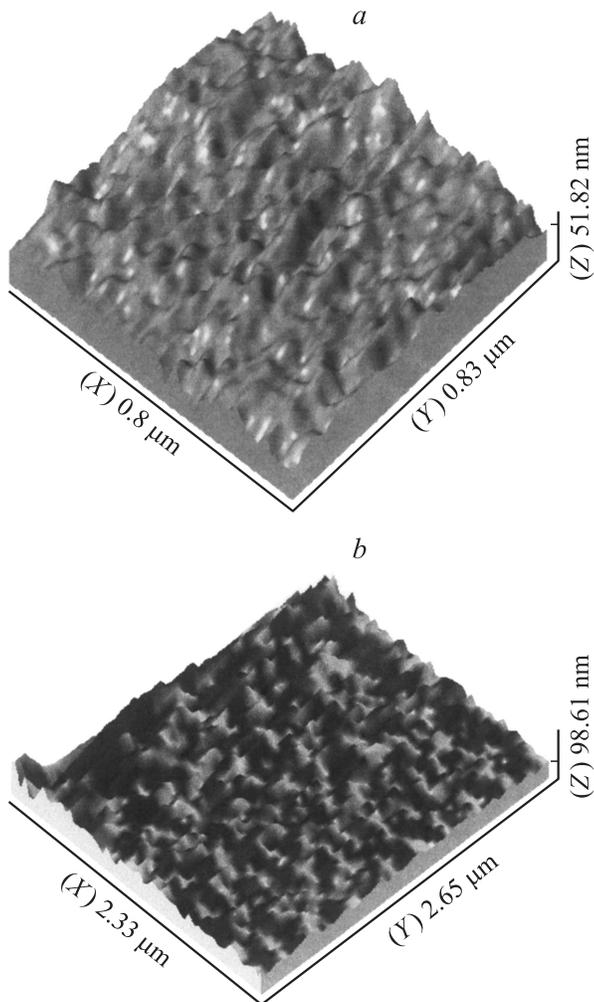
Для исследования влияния толщины пленки собственного оксида на структуру его поверхности термическим окислением на воздухе были получены пленки собственного оксида с толщинами  $\sim 30$  нм (рис. 4,  $a$ ) и  $\sim 90$  нм (рис. 4,  $b$ ). Полученные таким образом поверхности также оказываются покрыты зерноподобными образованиями с характерными размерами, зависящими от величины измерительного масштаба  $L$ . Так, для  $L_{xy} = 27$  нм горизонтальный размер  $l_{xy}$  составляет  $\sim 27$  нм, вертикальный для  $L_z = 30$  нм —  $l_z \approx 32$  нм и для  $L_{xy} = 90$  нм —  $l_{xy} \approx 90$  нм, для  $L_z = 90$  нм —  $l_z \approx 97$  нм. Измерение размерности  $D$  поверхности соб-

ственного оксида толщиной 90 нм также дало значение  $D \approx 2.34$ .

Таким образом, рост пленки собственного оксида при нагревании происходит с сохранением ее структуры. Область масштабов, в которой поверхность самоаффинна, теперь шире и составляет  $1 \leq L_{xy} \leq 90$  нм и  $0.4 \leq L_z \leq 97$  нм. Из этого следует, что необычные (объемные) свойства поверхности теперь могут проявляться уже и на субмикронном уровне. При этом следует заметить, что максимальный горизонтальный размер подобных фигур (естественных неровностей на окисленной поверхности  $n$ -GaAs) напрямую связан с толщиной пленки собственного оксида. Заметим, что подобный эффект также наблюдался и для пленок  $\text{SiO}_2$ , осажденных плазмохимически на поверхность эпитаксиального  $n$ -GaAs. Как сообщалось в работе [3], при увеличении толщины пленок  $\text{SiO}_2$  размер неровностей увеличивается с сохранением фрактальной структуры поверхности [4].



**Рис. 3.** STM-изображения поверхности контактного слоя  $n$ -GaAs исходного образца, полученные при увеличении  $2^{13}$  при  $L \gg 9$  нм:  $a$  — при наличии собственного оксида,  $b$  — при его отсутствии.



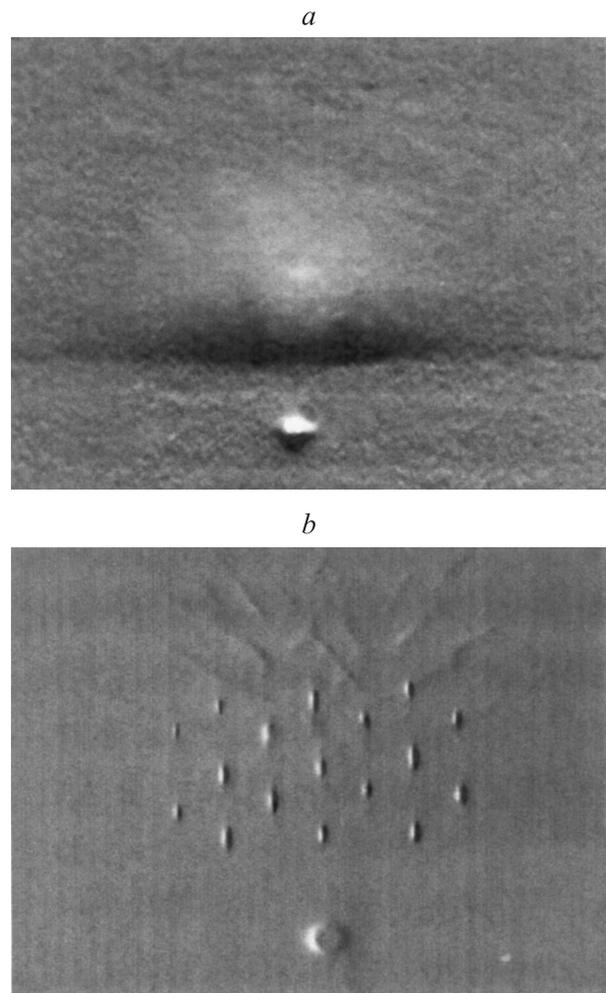
**Рис. 4.** СТМ-изображение поверхности пленок собственного оксида *n*-GaAs с толщинами, нм: *a* —  $\sim 30$  (увеличение  $2^{15}$ ); *b* —  $\sim 90$  (увеличение  $2^{13}$ ). Пленки получены нагреванием на воздухе при нормальных условиях в течение разных промежутков времени.

Структурные исследования исходной поверхности, выполненные методом дифракции быстрых электронов на отражение, также показали отсутствие периодической структуры (дальнего порядка) в приповерхностном слое толщиной  $\sim 3$  нм. Об этом свидетельствуют отсутствие рефлексов от атомных плоскостей и наличие диффузионного „гало“, на электронограмме вблизи центрального пятна (рис. 5, *a*).

#### 4. Механизм образования собственного оксида

Для исследования механизма образования собственного оксида исследовался процесс естественного окисления поверхности *n*-GaAs на воздухе при НУ. Исследование большого количества образцов позволяет утверждать, что морфология поверхности с течением времени

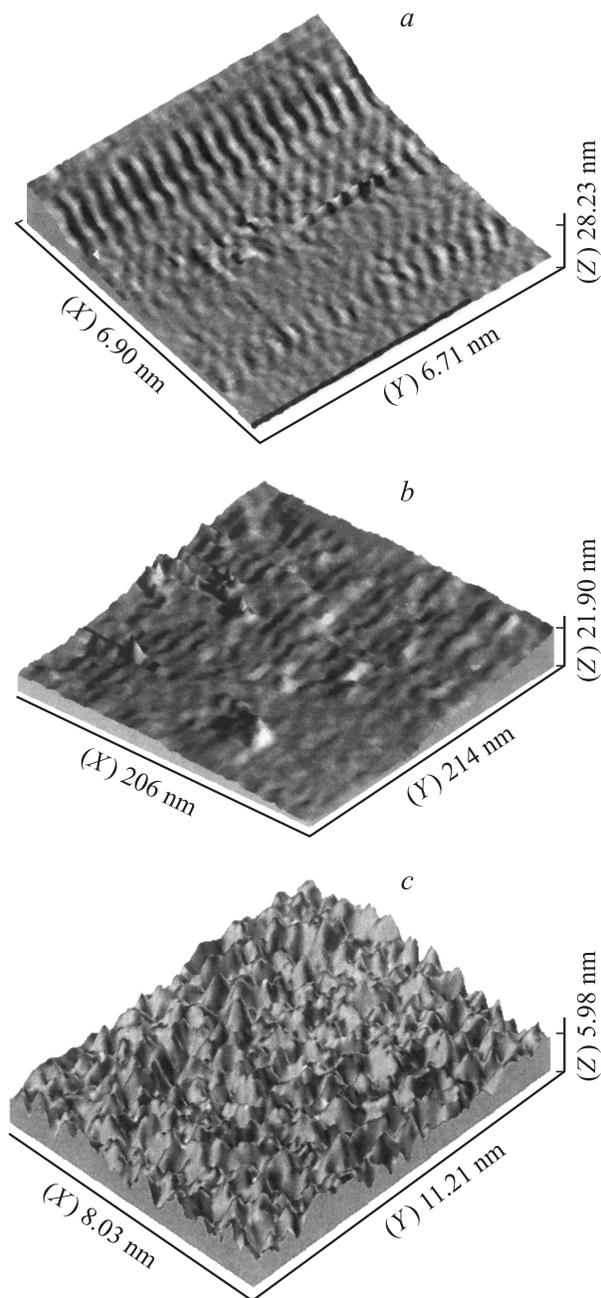
при естественном окислении на воздухе изменяется закономерно и одинаковым образом. Для исследования процесса окисления использовался исходный образец, с поверхности которого непосредственно перед проведением СТМ-измерения в АМ-травителе удалялся слой собственного оксида. Видно (рис. 3, *b*), что свободная поверхность по сравнению с окисленной имеет иную морфологию. Характерные неровности (зерна) исчезли, а сама поверхность стала гладкой. В работе [2] сообщалось, что поверхность эпитаксиального *n*-GaAs, полученная с помощью обработки в АМ-травителе, может проявлять периодическую структуру. Структурные исследования свободной поверхности (рис. 6, *a*), выполненные с использованием дифракции быстрых электронов на отражение, также показали высокое качество кристаллической структуры приповерхностного слоя толщиной  $\sim 3$  нм. Об этом свидетельствует наличие дифракционных максимумов от атомных плоскостей вблизи центрального пятна (рис. 5, *b*). Отсутствие „гало“ вблизи центрального пятна указывает практически на полное



**Рис. 5.** Электронограммы приповерхностной области: *a* — исходного образца, *b* — образца, с поверхности которого был удален собственный оксид.

отсутствие аморфного слоя собственного оксида на поверхности *n*-GaAs. Измерение размерности *D* свободной поверхности показало, что независимо от линейных размеров измерительного масштаба величина *D* равна 2. Это указывает на то, что свободная поверхность, в отличие от окисленной, на нано- и микроуровнях имеет одинаковые свойства. В результате можно сделать вывод, что наблюдаемая структура поверхности собственного оксида *n*-GaAs свойственна именно пленке собственного оксида, а не поверхности *n*-GaAs, т. е. пленка собственного оксида не отражает (не „рефлексирует“) поверхность эпитаксиального *n*-GaAs.

При соприкосновении свободной поверхности (рис. 3, *b* и 6, *a*) с воздухом при НУ начинается процесс естественного окисления. На это указывает изображение поверхности, полученное спустя несколько минут после обработки в АМ-травителе (рис. 6, *b*). На поверхности появляются островки роста — скопления (кластеры)  $\sim 9$  нм в диаметре. Известно, что атомы As на поверхности кристаллического GaAs(100) обладают большой подвижностью и при больших температурах ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) даже могут собираться в отдельные капли микроскопических размеров. В связи с этим можно предположить, что размер наблюдаемых при НУ кластеров As также определяется характером диффузии атомов As по поверхности *n*-GaAs. Так как процесс диффузии As по поверхности *n*-GaAs является активационным, то для каждой температуры будет своя длина свободного пробега  $\Delta l$ . При увеличении температуры величина  $\Delta l$  увеличивается, что приводит к укрупнению кластеров As. Так как количество As на поверхности *n*-GaAs(100) ограничено, увеличение размеров кластеров сопровождается уменьшением их количества, и наоборот. Уменьшение температуры ведет к уменьшению величины  $\Delta l$ , что приводит к увеличению количества кластеров и уменьшению их размеров. Кластеры As в этом случае будут располагаться теперь в непосредственной близости друг от друга. Таким образом, окислению начинают подвергаться атомы As, собравшиеся в кластеры, размеры которых, как следует из указанного выше, определяются активационным характером процесса диффузии As по поверхности. Если окисление проводить при более высокой температуре, то, согласно полученным данным, к моменту начала процесса окисления в скоплениях (кластерах) собирается большее количество атомов, что и ведет к увеличению толщины пленки собственного оксида (рис. 4). При уменьшении температуры коэффициент диффузии атомов As по поверхности меньше и к началу процесса окисления в кластеры собирается меньшее количество атомов. Так как после окисления кластеры As перестают расти, то и пленка собственного оксида при меньшей температуре получается меньше. Так как окисление поверхности происходит не равномерно, а через образование отдельных кластеров, то можно предположить, что в присутствии своего оксида процесс окисления As происходит более эффективно, чем на



**Рис. 6.** СТМ-изображение свободной от собственного оксида поверхности эпитаксиального *n*-GaAs, полученное: *a* — при увеличении  $2^{22}$ ; *b* — при увеличении  $2^{15}$  спустя 3 мин пребывания на воздухе; *c* — СТМ-изображение поверхности эпитаксиального *n*-GaAs, полученное при увеличении  $2^{22}$  спустя 20 мин пребывания на воздухе.

свободной поверхности. Поэтому свободные атомы As успевают достигнуть зародыша и участвовать в процессе формирования его структуры.

Оставшиеся атомы Ga под формирующимися зародышами будут образовывать избыточный слой. Так как общее количество вещества на границе воздух/*n*-GaAs не изменилось, можно полагать, что количество ато-

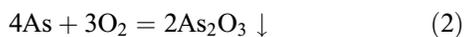
мов Ga в избыточном слое практически будет совпадать с количеством атомов As в зародышах.

Зародышевый характер роста пленки собственного оксида, а также максимальный размер зерен ( $\sim 9$  нм) могут свидетельствовать в пользу того, что пленка собственного оксида образована отдельными зернами (рис. 6, *b*). Согласно полученным результатам, каждое зерно представляет собой кластер, который имеет фрактальную структуру. Рост кластеров происходит не произвольно, а подчиняется определенному закону. Так, из рис. 1, *d* видно, что на поверхности подобных фигур (зерен) третьего уровня расположены объекты с характерным размером  $l_{xy}$  порядка 0.5 нм, которые можно отождествить с отдельными атомами или молекулами и которые при благоприятных условиях могут являться центрами образования зерен нового уровня. Как видно из рис. 1, *d*, количество таких объектов также равно 6. По всей вероятности, в случае, когда на поверхности подобного элемента располагается 6 меньших по размеру объектов, энергия поверхности минимальна, что и определяет характер его роста. Не исключено также, что строго определенное количество центров зародышеобразования элементов подобия на выделенной площади может определяться геометрией поверхности и особенностями процесса диффузии атомов по поверхности.

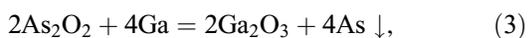
Спустя 20 мин пребывания свободной поверхности на воздухе при НУ поверхность снова приобретает зернистую структуру (рис. 6, *c*). Измерения пространственной размерности подтвердили наличие фрактальной структуры на вновь окисленной поверхности в используемом интервале измерительных масштабов. Несмотря на маленький промежуток времени, прошедший с момента обработки образца в аммиачном травителе (20 мин), вид поверхности идентичен виду поверхности исходного образца. Из этого следует, что структура поверхности собственного оксида *n*-GaAs практически полностью формируется в течение первых 10 мин пребывания на воздухе.

В случае термического окисления свободной поверхности на воздухе рост пленки собственного оксида происходит аналогичным образом с сохранением фрактальной структуры. Увеличение коэффициента диффузии As по поверхности с ростом температуры приводит к тому, что образование первичного зародыша на поверхности *n*-GaAs происходит с участием большего количества атомов As. Это ведет к увеличению толщины пленки собственного оксида.

Исходя из полученных экспериментальных данных, а также результатов работ [12,20,21] наноструктура кластеров формируется под воздействием химических процессов окисления



и замещения [12]



а также, как следует из вышеизложенного, процесса диффузии атомов As и Ga. Рассмотрим потоки количества веществ, возникающих в результате реакций (2) и (3), а также процессов диффузии через площадь поверхности кластера: поток  $As_2O_3$  —  $Q_1$ , потоки  $Ga_2O_3$  —  $Q_2$ , As —  $Q_3$  и Ga —  $Q_4$ . При этом предполагаем, что окисленные атомы As и Ga имеют нулевую подвижность.

Так как реакция окисления As протекает с большей скоростью, чем реакция замещения, то в общем случае  $Q_1 > Q_2$  и скорость диффузии As больше скорости диффузии Ga, т. е.  $Q_3 > Q_4$ . Также известно, что реакция замещения протекает после реакции окисления.

Рассмотрим два случая.

Так как источником для потока  $Q_1$  является As из потока  $Q_3$ , то, согласно стехиометрическим коэффициентам, в первом случае  $Q_3 = 2Q_1$ . Это означает, что все собравшиеся в кластер атомы As успевают окислиться. Так как на поверхности оксида мышьяка химический потенциал ниже, окисление As происходит эффективней на зародышах собственного оксида, что и способствует их росту. Формирование элементов подобия первого, второго и третьего уровней происходит по мере развития окислительного процесса. Формирование структуры кластера в этом случае будет отслеживать форму фронта химической реакции окисления, который будет определяться диффузионными потоками As по поверхности элемента подобия предыдущего уровня. Как указывалось выше, строго определенное количество центров зародышеобразования на поверхности элемента подобия может зависеть как от энергетических свойств поверхности, так и от особенностей процесса диффузии As и геометрии самой поверхности. Затем в результате образовавшегося градиента концентрации, согласно [12,20], атомы Ga из избыточного слоя будут диффундировать к вышележащему слою и участвовать там в реакции замещения с оксидом мышьяка, завершая формирование элементов подобия первого, второго и третьего уровней. По всей вероятности, диффузия Ga происходит гораздо эффективнее по поверхности зерен, чем через их объем, и поэтому замещение As в кластерах может происходить в обратном порядке, начиная с третьего уровня подобных элементов, повторяя, таким образом, структуру оксида. В результате этого обогащенный слой Ga заменяется обедненным слоем As, а оксид мышьяка — оксидом галлия. При этом аморфный слой избыточного As под кластерами будет формироваться под воздействием реакции замещения.

Второй случай, когда  $Q_3 > 2Q_1$ . В этом случае атомы As не окисляются при подходе к кластеру сразу, а могут какое-то время перемещаться по его поверхности, заполняя пространство между окислившимися атомами. В результате первоначальный зародыш из оксида мышьяка получается более плотным, чем в первом случае. Формирование структуры кластера начинается под воздействием процесса замещения As атомами Ga (3), который определяется процессом диффузии атомов Ga из избыточного слоя. Строго определенное количество

центров зародышеобразования на поверхности элемента подобия в этом случае также может зависеть как от энергетических свойств поверхности, так и от особенностей процесса диффузии Ga и геометрии самой поверхности. Высвободившиеся в результате реакции (3) атомы As могут заново окисляться, формируя, таким образом, элементы подобия следующего уровня. Так как As высвобождается не равномерно по всей поверхности кластера, а только в тех местах, куда дошел Ga, то и формирование структуры кластера будет отражать форму диффузионного фронта Ga.

В результате видно, что механизм формирования структуры кластера определяется соотношением потоков количества веществ  $Q_1$  и  $Q_3$ .

Образованную таким образом структуру собственного оксида по химическому составу можно представить следующим образом. Наиболее плотный слой, состоящий из  $Ga_2O_3$ , образован в основном из элементов подобия первого, второго и третьего уровней. Под ним, на границе GaAs/ $Ga_2O_3$ , располагается слой, обогащенный As. Таким образом, видно, что полученный согласно предложенной модели химический состав оксидной пленки не противоречит существующим представлениям [20,21].

## 5. Заключение

С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии показано, что пленка собственного оксида эпитаксиального  $n$ -GaAs(100), полученная естественным окислением на воздухе при нормальных условиях, образована плотно смыкающимися между собой нанокластерами, состоящими из оксидов Ga, As и избыточного слоя As на границе  $Ga_2O_3/n$ -GaAs. При этом на поверхности кластеров можно выделить 3 уровня самоподобных элементов. Согласно полученным данным, линейные размеры зерен первого, второго и третьего уровня удовлетворяют соотношению 9 : 3 : 1 соответственно. При этом в трехмерном случае на одном зерне может располагаться около 6 меньших по размеру зерен. Было показано, что формирование структуры кластеров определяется потоками количества веществ  $As_2O_3$  и As через площадь поверхности кластера. При этом образование характерных элементов каждого уровня происходит с участием двух типов химических реакций окисления и замещения. Было рассмотрено 2 возможных случая формирования самоаффинной структуры кластеров. В первом случае, когда потоки  $As_2O_3$  и As равны, формирование структуры кластеров определяется процессом диффузии As по поверхности кластера. Во втором, когда поток As превышает поток  $As_2O_3$ , формирование структуры кластеров определяется процессом диффузии Ga по поверхности кластера. Рост кластеров при нормальных условиях и, следовательно, увеличение толщины пленки оксида прекращаются, когда кластеры плотно смыкаются между собой. Это затрудняет диффузию реагентов через пленку оксида и протекание химических реакций.

## Список литературы

- [1] M.P. Sinha, S. Mahapatra. *Microelectronics J.*, **18** (2), 48 (1987).
- [2] Н.А. Торхов, В.Г. Божков. *Поверхность*, **8**, 100 (2001).
- [3] А.В. Панин, Н.А. Торхов. *ФТП*, **34** (6), 698 (2000).
- [4] А.В. Панин, А.П. Шугуров, А.Н. Пучкарева. *Физическая мезомеханика*, **3** (3), 53 (2000).
- [5] L.M. Weegels, T. Saitoh, H. Kanbe. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (21), 2870 (1995).
- [6] M. Somogyi. *Cryst. Res. Technol.*, **17** (9), 1129 (1982).
- [7] P. Alnot, F. Wyczisk, A. Friederich. *Surf. Sci.*, **162**, 708 (1985).
- [8] R.P.H. Chang, S. Darack. *Appl. Phys. Lett.*, **38** (11), 898 (1981).
- [9] A. Kishimoto, I. Suemune, K. Hamaoka, T. Kouji, Y. Honda, M. Yamanishi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **29** (10), 2273 (1990).
- [10] T. Kimura, C. Yamada. *Jap. J. Appl. Phys.*, **34** (3), 1498 (1995).
- [11] N. Watanabe, T. Nittono, H. Ito, N. Kondo, Y. Nanishi. *J. Appl. Phys.*, **73** (12), 8146 (1993).
- [12] C.D. Thurmond, G.P. Schwartz, G.W. Kammlott, B. Schwartz. *Sol. St. Sci. Technol.*, **127**, 1366 (1980).
- [13] M. Alonso, F. Soria. *Suif. Sci.*, **182**, 530 (1987).
- [14] F. Bartels, W. Mönch. *Sol. St. Commun.*, **57** (8), 571 (1986).
- [15] B.R. Singh, O.P. Daga, M.K. Sharma, W.S. Kholke. *INT. J. Electroniks*, **i** (52), 3 (1982).
- [16] И.Я. Митгова, С.С. Лаврушина, В.Р. Пшестанчик, О.Ю. Новикова. *Неорг. матер.*, **12** (33), 1448 (1997).
- [17] K. Watanabe, M. Hashiba, Y. Hirohata, M. Nishino, T. Yamashina. *Thin Sol. Films*, **56**, 63 (1979).
- [18] В.А. Кагадей, Д.И. Проскуровский, Л.М. Ромась. *Микроэлектроника*, **27** (3), 200 (1998).
- [19] Н.А. Торхов. *Тр. III Межд. конф. „Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах“* (Томск, Горный Алтай, 29 июля–3 августа 2002 г.) с. 301.
- [20] В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, В.А. Кособукин. *ФТТ*, **43** (6), 985 (2001).
- [21] I. Gerard, C. Debiemme-Chouvy, J. Vigneron, F. Bellenger, S. Kostelitz, A. Etcheberry. *Surf. Sci.*, **433–435**, 131 (1999).
- [22] Е. Федер. *Фракталы* (М., Мир, 1991).
- [23] M. Strome Mattsson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist. *Phys. Rev. B*, **54** (24), 17884 (1996).
- [24] П.А. Артюнов, А.Л. Толстихина. *Микроэлектроника*, **26**, 426 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

## The formation of the fractal pattern of own oxide on a surface *n*-GaAs at natural oxidation in the air

*N.A. Torkhov*

V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute  
at Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** Using the scanning tunnel microscopy it was obtained that the intrinsic oxide film of epitaxial *n*-GaAs(100) is made up of tightly inter-closed up nano-clusters, composed of Ga, As oxides and an abundant layer of As on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-GaAs interface. At that cluster surface fractal structure is formed by three levels of similar granular elements, which spatial dimensions are equal to the ratio 9 : 3 : 1. At the same time in three-dimensional case there can be about six „granules“ less in size on one „granule“. Cluster structure forming occurs stepwise as similar elements of the next level according to chemical oxidation and substitution reactions are being formed. There were studied two possible cases of fractal cluster structure formation. In the first case, when the flows of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and As substances are equal on the surface, cluster structure forming is defined by As diffusion process on the cluster surface. In the second case, when As flow exceeds As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flow, cluster structure forming is defined by Ga diffusion process on the cluster surface. Cluster grow under normal conditions and, consequently, oxide film thickness increase stop, when clusters are tightly inter-closed up. It makes it difficult for reagent diffusion through oxide film and reaction process to proceed.