

## Пассивация поверхностей AlGaAs(100) растворами сульфида аммония

© М.В. Лебедев<sup>1</sup>, Т.В. Львова<sup>1</sup>, И.В. Седова<sup>1</sup>, А.В. Королева<sup>2</sup>, Е.В. Жижин<sup>2</sup>, С.В. Лебедев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mleb@triati.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 14 мая 2024 г.

В окончательной редакции 15 июля 2024 г.

Принята к публикации 29 августа 2024 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовалось взаимодействие покрытых слоем естественного окисла поверхностей Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) с различными растворами сульфида аммония. Показано, что наиболее эффективное удаление слоя естественного окисла и химическая пассивация достигаются при обработке поверхности разбавленным водным раствором сульфида аммония с концентрацией ~ 4%, приготовленным из так называемого естественно „состаренного“ коммерческого раствора. Обработанная поверхность содержит небольшое количество элементарного мышьяка и остаточных оксидов галлия и алюминия и покрыта пассивирующим слоем сульфидов мышьяка. В процессе обработки раствором той же концентрации, но приготовленным из „свежего“ сульфида аммония, атомы серы практически не адсорбируются на поверхности полупроводника и формирования сульфидов мышьяка не происходит. Показано, что в результате взаимодействия как концентрированного (~ 44%) „состаренного“ водного раствора сульфида аммония, так и ~ 4% раствора „состаренного“ сульфида аммония в изопропиловом спирте происходит нарушение стехиометрии приповерхностной области твердого раствора за счет вымывания атомов галлия с поверхности, в результате чего происходит образование сравнительно толстого слоя оксида алюминия.

**Ключевые слова:** AlGaAs, сульфидная пассивация, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTP.2024.06.58944.6369

### 1. Введение

Твердые растворы AlGaAs активно используются в современных наногетероструктурных приборах, в частности транзисторах, лазерах и солнечных элементах [1–6]. На основе этих твердых растворов можно создавать слои прямозонных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1.42–1.93 эВ [7]. При этом постоянные решетки соединений AlGaAs с любым содержанием алюминия близки к постоянной решетки GaAs, что позволяет создавать бездефектные гетероструктуры и сверхрешетки GaAs/AlGaAs толщиной вплоть до нескольких микрон с произвольными профилями изменения потенциалов зон.

Технология создания современных полупроводниковых приборов часто сочетает различные процессы эпитаксиального роста и постростовой обработки. В ряде случаев необходимо производить эпитаксиальный рост на структурах, созданных с помощью фотолитографии и последующего химического травления. Химически активные поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, особенно содержащих алюминий, покрываются неупорядоченным слоем естественного окисла уже после кратковременного контакта с воздухом, затрудняя последующий эпитаксиальный рост. В этой связи одной из актуальнейших проблем полупроводниковой технологии является

разработка методов удаления слоя естественного окисла с поверхности полупроводника, которое можно осуществить посредством травления кислотными растворами в инертной бескислородной атмосфере. Тем не менее химическое удаление слоев оксидов с поверхности твердых растворов, содержащих алюминий, является трудной задачей, так как оксид алюминия устойчив к большинству химических травителей, используемых в полупроводниковой технологии [8,9]. Следует отметить, что различные технологии так называемого „сухого“ травления, как правило, не подходят для очистки поверхностей твердых растворов, так как могут привести к изменению стехиометрии в приповерхностной области [10,11].

Обработка поверхности полупроводника растворами сульфида натрия Na<sub>2</sub>S или сульфида аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S не только активно используется для модификации характеристик приборов на основе полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, но и позволяет удалять слои естественных окислов с их поверхности [12]. Несмотря на то что механизмы взаимодействия сульфидных растворов с поверхностями бинарных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> рассмотрены довольно подробно [12], исследования взаимодействия сульфидных растворов с поверхностями алюминийсодержащих твердых растворов полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, и в частности AlGaAs, практически отсутствуют [13,14]. Недавно было проведено исследо-

вание по взаимодействию покрытых слоев естественного окисла поверхностей Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) с водным раствором сульфида натрия [15]. Однако следует отметить, что для пассивации поверхности полупроводников и полупроводниковых приборов наиболее активно используются различные растворы сульфида аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S [12]. Цель настоящей работы заключается в выяснении оптимальных условий пассивации поверхности AlGaAs(100) растворами сульфида аммония в зависимости от концентрации раствора и типа растворителя. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовалась эволюция химического состава поверхности слоев Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) *n*- и *p*-типа проводимости.

## 2. Методика эксперимента

Слои Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As:Si и Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As:Be (100), соответственно *n*- и *p*-типа проводимости, толщиной 1 мкм и уровнем легирования  $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  выращивались на подложках *n*-GaAs(100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Для формирования стабильного слоя естественного окисла образцы хранились на воздухе в течение нескольких недель, после чего проводилась обработка поверхностей различными растворами на основе сульфида аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

Для приготовления растворов применялся коммерческий (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (40–48 мас% в H<sub>2</sub>O) производства компании Merck-Sigma-Aldrich двух типов: так называемый „состаренный“ раствор [16], образованный в результате многолетнего хранения исходного реактива в контакте с кислородом воздуха, и „свежий“, фабричная упаковка которого была нарушена непосредственно перед проведением эксперимента. Для проведения исследований использовалось несколько растворов:

- концентрированный коммерческий „состаренный“ раствор, обозначаемый в дальнейшем как (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>aq</sub> (44%);
- разбавленный 4% водный раствор, приготовленный из „состаренного“ коммерческого (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (44%);
- разбавленный 4% спиртовой раствор, приготовленный посредством разбавления „состаренного“ коммерческого (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (44%) изопропиловым спиртом (2РА);
- разбавленный (4%) водный раствор, приготовленный из „свежего“ коммерческого (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (44%).

После сульфидной обработки образцы промывались водой (либо изопропиловым спиртом), и затем помещались в камеру установки РФЭС. При этом время выдержки образцов на воздухе составляло 30–90 мин.

Исследования методом РФЭС проводились с помощью фотоэлектронного спектрометра Escalab 250Xi с использованием источника AlK<sub>α</sub> с энергией фотонов 1486.6 эВ. Энергия связи отсчитывалась от уровня Ферми. Калибровка шкалы энергии связи производилась с помощью измерения спектров остовных уровней Au 4f<sub>7/2</sub> (84.0 эВ) и Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.7 эВ) специального

калибровочного образца. Уровень вакуума в измерительной камере  $\leq 1 \cdot 10^{-9}$  мбар. Разрешение спектров по энергии было не хуже 0.6 эВ. Разложение спектров остовных уровней Al 2*p*, As 3*d* и Ga 3*d* на компоненты осуществлялось с помощью функций Фойгта. Параметры этих функций представлены в работе [15].

## 3. Результаты

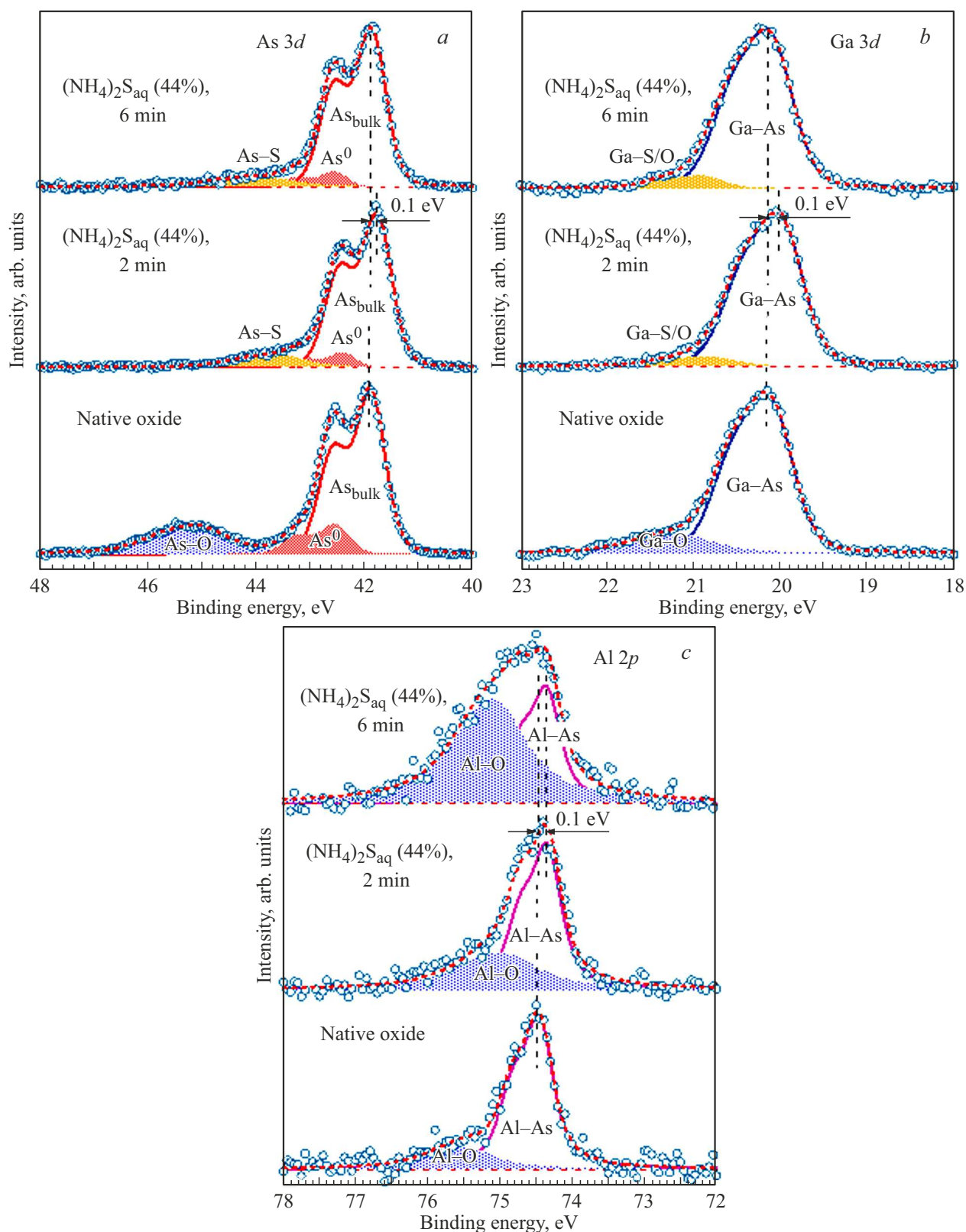
Обзорные спектры покрытых слоев естественного окисла поверхностей *n*- и *p*-AlGaAs(100) содержат пики фотоэмиссии атомов Al, As, Ga, O и C. Типичные спектры остовных уровней As 3*d*, Ga 3*d* и Al 2*p* исходной покрытой слоев естественного окисла поверхности *n*-AlGaAs(100) представлены на рис. 1. Спектры исходной поверхности *p*-AlGaAs(100) выглядят аналогично, но сдвинуты в сторону меньших энергий связи вследствие различия в положении поверхностного уровня Ферми относительно краев запрещенной зоны. Спектр остовного уровня As 3*d* можно разложить на 3 компоненты: объемную компоненту As<sub>bulk</sub>, компоненту элементарного мышьяка As<sup>0</sup>, сдвинутую относительно объемной на 0.65 эВ, и компоненту оксидов мышьяка As–O с химическим сдвигом 3.1 эВ (рис. 1, *a*).

Спектры остовного уровня Ga 3*d* исходных поверхностей AlGaAs(100) можно разложить на объемную компоненту Ga–As и компоненту Ga–O, обусловленную оксидами галлия, сдвинутую относительно объемной на 1.0 эВ (рис. 1, *b*).

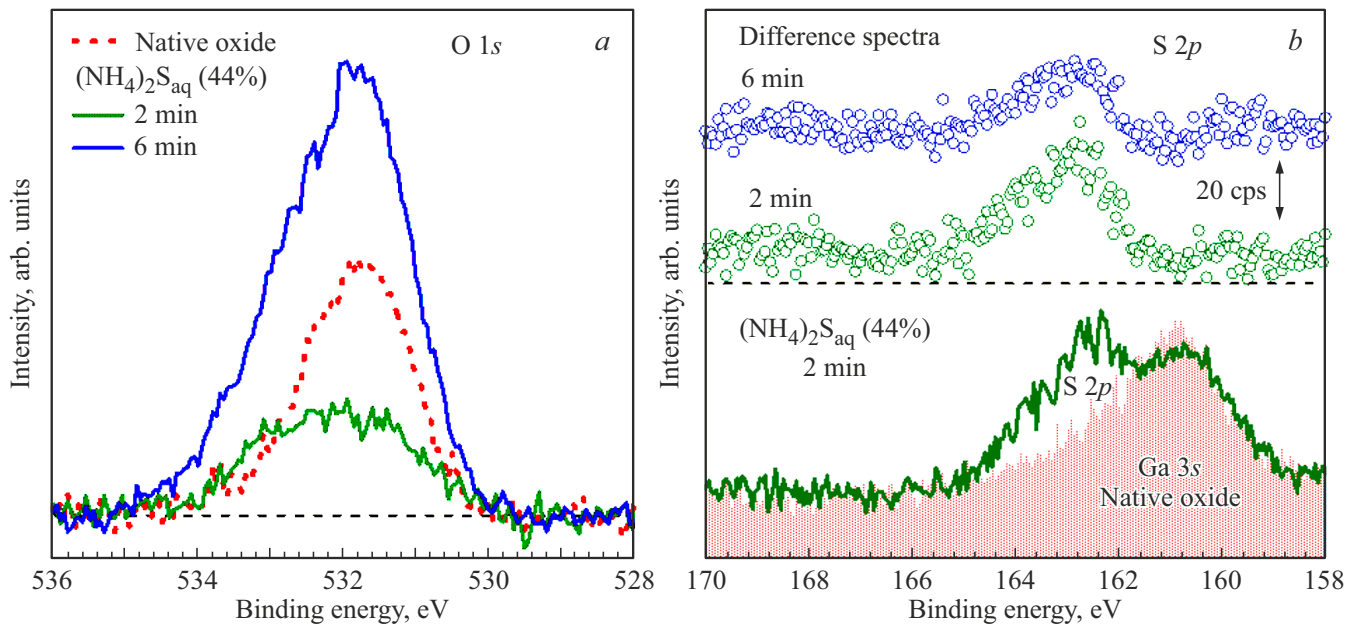
Спектры основного уровня Al 2*p* исходных поверхностей AlGaAs(100) также можно разложить на две компоненты (рис. 1, *c*). Кроме объемной компоненты Al–As, имеется компонента с химическим сдвигом 0.75 эВ, которую можно отождествить с оксидами алюминия Al–O.

После обработки поверхности *n*-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) „состаренным“ раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>aq</sub> (44%) в течение 2 мин интенсивность фотоэмиссии остовного уровня O 1*s* уменьшилась (рис. 2, *a*) и появилась фотоэмиссия остовного уровня серы S 2*p* (рис. 2, *b*). Следует отметить, что в галлийсодержащих соединениях фотоэмиссия остовного уровня S 2*p* перекрывается с фотоэмиссией остовного уровня Ga 3*s*. Поэтому для получения чистого сигнала фотоэмиссии уровня S 2*p* (показанного на верхней части рис. 2, *b*) спектр уровня Ga 3*s*, измеренный на исходной необработанной поверхности, вычитался из спектра обработанной поверхности [17].

После обработки „состаренным“ раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>aq</sub> (44%) существенно изменились спектры остовных уровней As 3*d*, Ga 3*d* и Al 2*p* (см. рис. 1). В частности, в спектре уровня As 3*d* исчезла компонента, обусловленная оксидами мышьяка, а также существенно уменьшилась компонента, связанная с элементарным мышьяком (рис. 1, *a*). В то же время появилась небольшая компонента с химическим сдвигом около 1.8 эВ. Данную компоненту можно отождествить со связями As–S [17],



**Рис. 1.** Разложение спектров остовных уровней As 3d (a), Ga 3d (b) и Al 2p (c), измеренных до и после обработки покрытой слоем естественного окисла поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 2 и 6 мин.



**Рис. 2.** *a* — спектры остовного уровня O 1s, измеренные на покрытой слоем естественного окисла поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  до и после обработки „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 2 и 6 мин. *b* — нижняя часть: спектры области энергий связи уровня S 2p, измеренные на покрытой слоем окисла поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  до и после обработки „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 2 мин. До обработки спектр содержит только фотоэмиссию уровня Ga 3s (заштрихованную красным цветом). Верхняя часть: разностные спектры уровня S 2p, полученные посредством вычитания спектра фотоэмиссии уровня Ga 3s исходной покрытой слоем окисла поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  из спектров, измеренных после обработки поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 2 и 6 мин. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

учитывая одновременное появление фотоэмиссии серы S 2p (рис. 2, *b*).

Кроме того, уменьшилась и компонента, обусловленная оксидами галлия (рис. 1, *b*). При этом химический сдвиг данной компоненты уменьшился до  $\sim 0.75$  эВ, что указывает на возможность наличия в ней вклада химических связей Ga–S, наряду со связями Ga–O. С другой стороны, компонента, обусловленная оксидами алюминия Al–O в спектре Al 2p, существенно возросла после обработки „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) (рис. 1, *c*). Такое поведение компоненты Al–O (рис. 1, *c*) коррелирует с изменением спектра остовного уровня O 1s (рис. 2, *a*). Действительно, после обработки „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 2 мин интенсивность фотоэмиссии O 1s уменьшилась в соответствии с наблюдаемым удалением оксидов мышьяка (рис. 1, *a*) и уменьшением оксидов галлия (рис. 1, *b*). Более длительная выдержка поверхности в растворе в течение 6 мин привела к существенному возрастанию интенсивности фотоэмиссии O 1s (рис. 2, *a*).

Толщины покрытия каждой из поверхностных компонент оценивались по формуле [18]

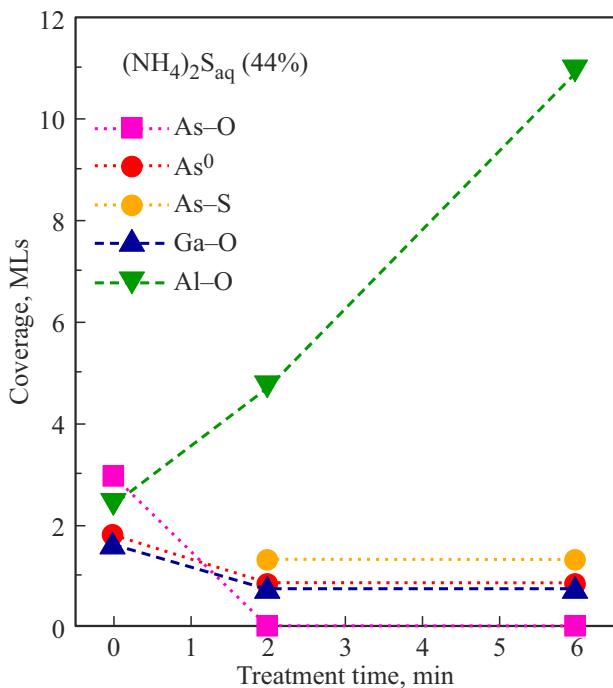
$$d = \lambda \ln((I_S/I_B) + 1), \quad (1)$$

где  $I_S$  — интенсивность поверхностной компоненты в спектре остовного уровня,  $I_B$  — интенсивность объемной компоненты в спектре соответствующего остовного

уровня,  $\lambda$  — глубина, с которой вылетают фотоэлектроны с данного основного уровня, которая для нормально испускаемых фотоэлектронов равна длине их свободного пробега без неупругого рассеяния [19]. Для фотоэлектронов остовных уровней Al 2p, As 3d и Ga 3d с кинетической энергией в диапазоне 1410–1465 эВ значение  $\lambda$  принималось равным  $\sim 30$  Å (т. е.  $\sim 10.6$  монослоя) [20].

Оцененные по формуле (1) толщины слоев различных компонент, находящихся на поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  до и после обработки „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%), представлены на рис. 3. Видно, что обработка поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) приводит к удалению оксидов мышьяка, снижению количества оксида галлия, а также к некоторому снижению количества элементарного мышьяка, преобразующегося в сульфид мышьяка. При этом, однако, наблюдается существенное возрастание количества оксидов алюминия.

Аналогичный механизм наблюдался и при взаимодействии поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  с разбавленным спиртовым раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}+2\text{PA}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония. В частности, также наблюдалось полное удаление оксидов мышьяка и накопление оксидов алюминия с одновременным формированием сульфидов мышьяка за счет элементарного мышьяка (рис. 4).



**Рис. 3.** Изменение толщин слоев различных компонент на поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  при обработке „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%).

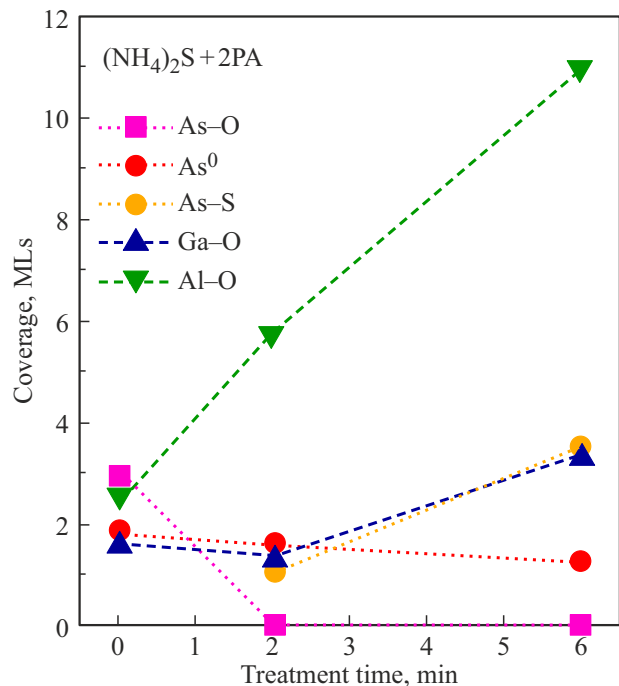
С другой стороны, обработка поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  разбавленным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония, вызвала полное удаление оксидов мышьяка (рис. 5, *a*), а также существенное уменьшение количества элементарного мышьяка (рис. 5, *a*), оксида галлия (рис. 5, *b*) и оксида алюминия (рис. 5, *c*). При этом кратковременная обработка в течение 2 мин привела примерно к трехкратному уменьшению интенсивности фотоэмиссии кислорода O 1s (рис. 6, *a*). Однако, после более длительной обработки в течение 6 мин дальнейшее уменьшение интенсивности сигнала фотоэмиссии кислорода не наблюдалось (рис. 6, *a*). В то же время после обработки появился пик фотоэмиссии серы S 2p (рис. 6, *b*). Следует отметить, что сдвиг максимума фотоэмиссии кислорода O 1s в сторону больших энергий связи после обработки (рис. 6, *a*) свидетельствует о том, что существенная часть остаточного адсорбированного кислорода на поверхности находится в виде гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  [21]. Эти группы могут входить в состав растворимых комплексов  $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{OH})_4$  (и/или  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_4$ ), формирующихся при взаимодействии оксидов галлия/алюминия с ионами  $(\text{NH}_4)^+$  [22]. Детальное изучение пика азота N 1s затруднено, так как при возбуждении спектров источником  $\text{AlK}_\alpha$  относительно слабый сигнал фотоэмиссии N 1s будет перекрываться с интенсивными оже-пиками галлия.

Оцененные по формуле (1) толщины покрытий различных компонент, находящихся на поверхности

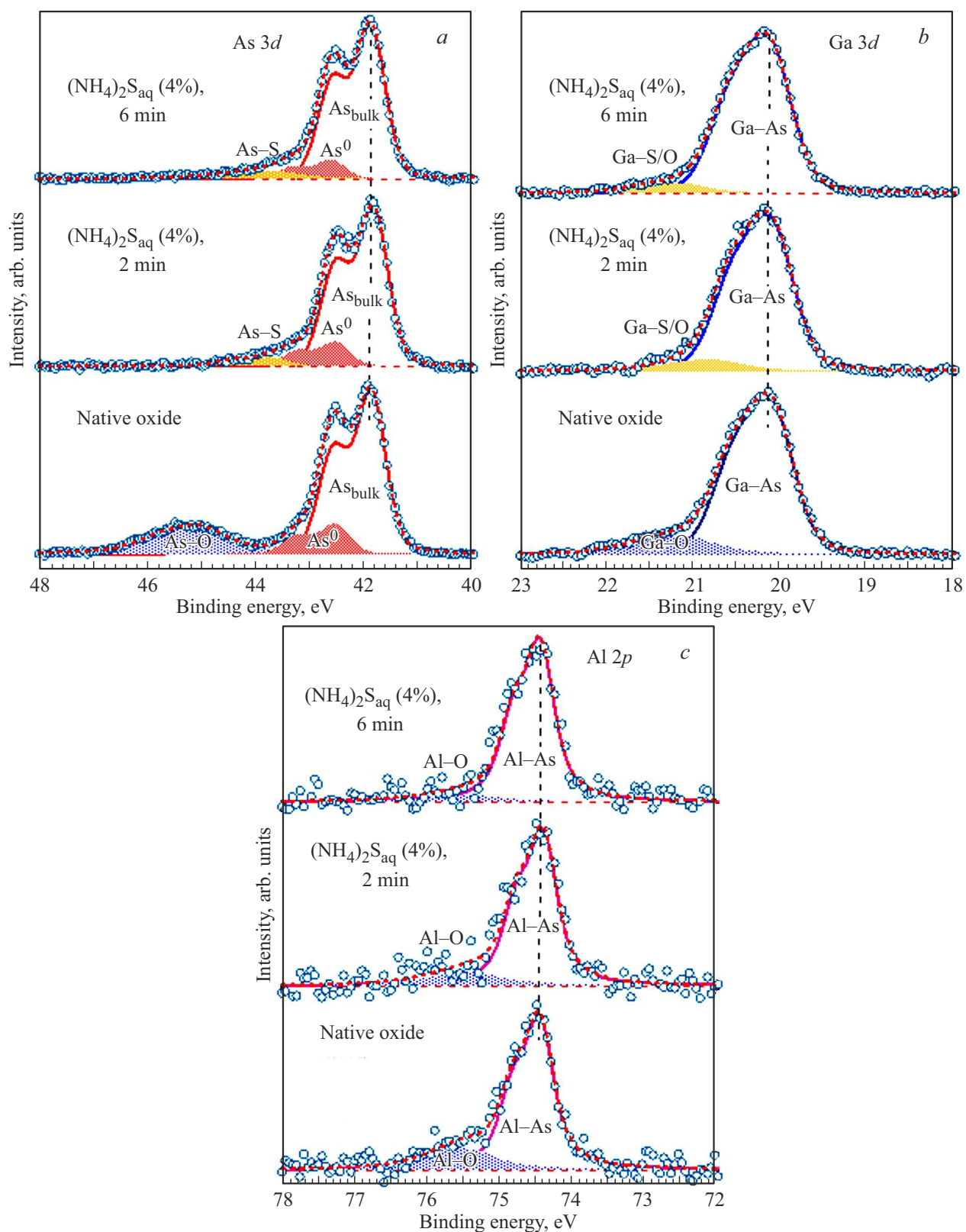
$n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  до и после обработки раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония, представлены на рис. 7. Видно, что после обработки данным раствором в течение 6 мин на поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  остается примерно по одному монослою оксидов галлия и алюминия. При этом наличие этих оксидов может быть обусловлено кратковременной ( $\sim 1$  ч) выдержкой поверхности на воздухе после обработки перед загрузкой в вакуумную камеру установки РФЭС.

Для анализа механизмов взаимодействия различных растворов сульфида аммония с поверхностью  $\text{AlGaAs}(100)$  изучалось влияние обработки поверхности на элементный состав твердого раствора (рис. 8). Для определения соотношений атомных концентраций Al/Ga и  $(\text{Ga}+\text{Al})/\text{As}$  использовались отношения интегральных интенсивностей спектров основных уровней Al 2p, Ga 3d и As 3d с учетом их сечений фотоионизации [23]. Следует отметить, что изменения отношений атомных концентраций Al/Ga и  $(\text{Ga}+\text{Al})/\text{As}$  после химической обработки характеризуют изменения приповерхностного химического состава с учетом поверхностных оксидов/сульфидов, а не изменение состава твердого раствора в объеме.

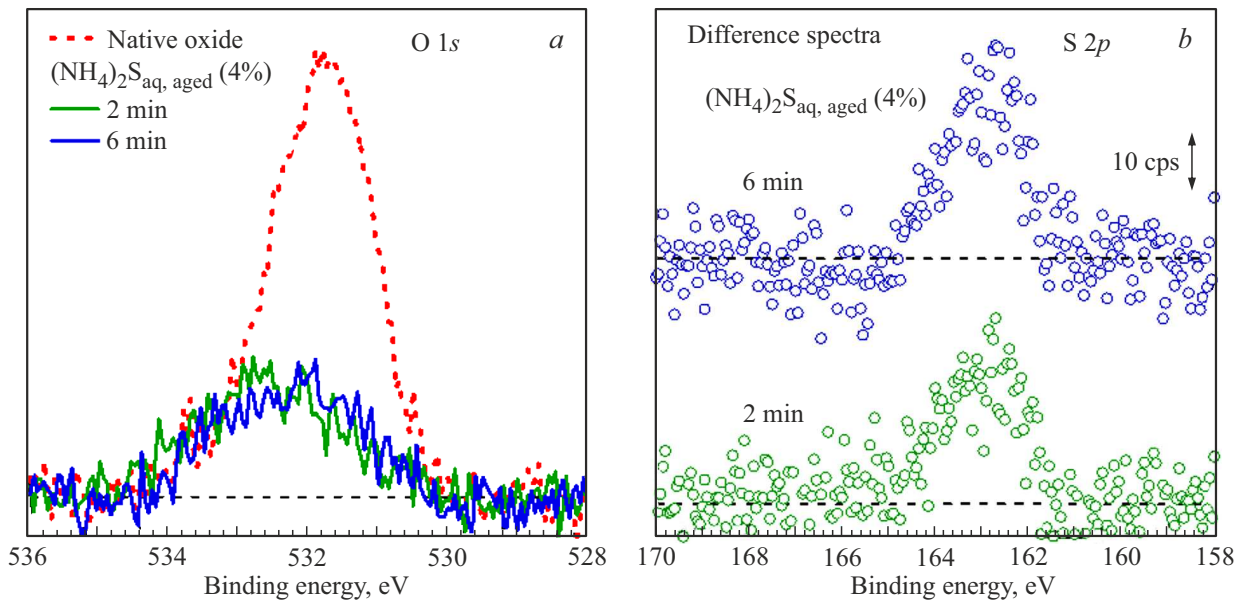
Видно, что обработка „состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 6 мин привела к существенному изменению состава приповерхностной области  $\text{AlGaAs}$  за счет вымывания атомов Ga и As в раствор (рис. 8). В результате поверхность стала обогащенной



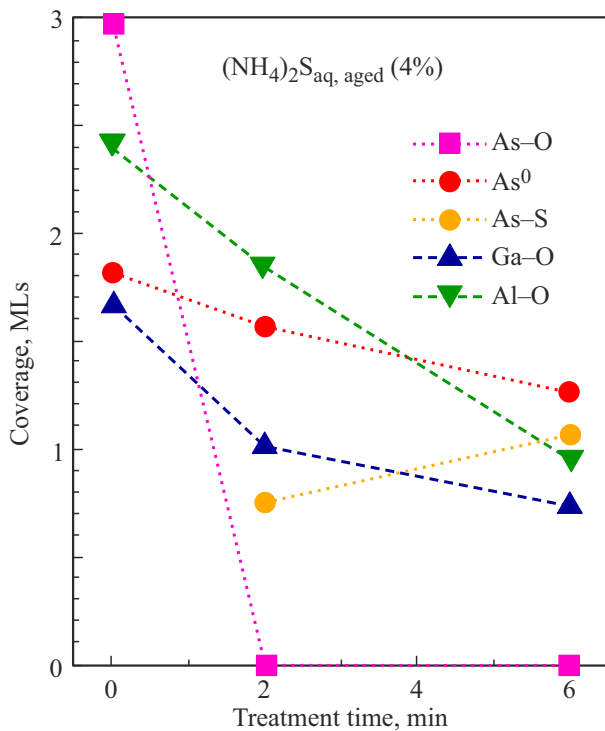
**Рис. 4.** Изменение толщин слоев различных компонент на поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  при обработке спиртовым раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}+2\text{PA}$ , приготовленным из „состаренного“  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .



**Рис. 5.** Разложение спектров остовных уровней As 3d (a), Ga 3d (b) и Al 2p (c), измеренных до и после обработки в течение 2 и 6 мин покрытой слоем естественного окисла поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония.



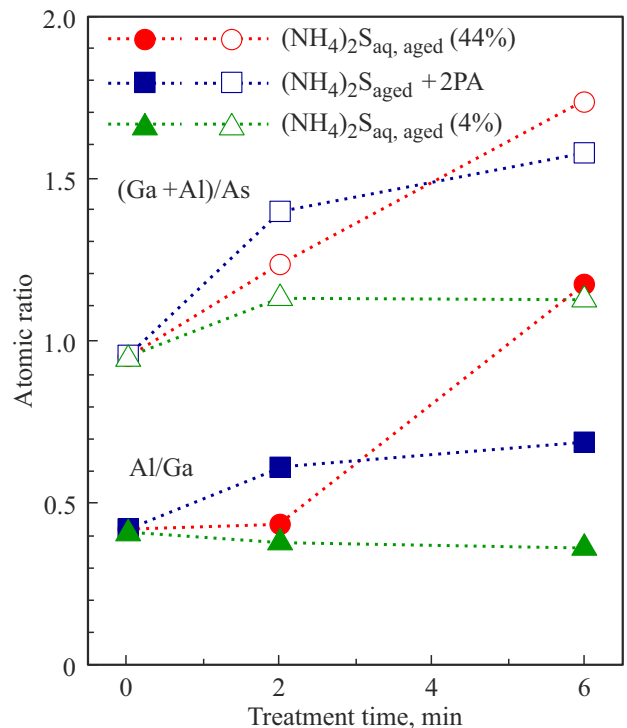
**Рис. 6.** *a* — спектры основного уровня O 1s, измеренные до и после обработки поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  в течение 2 и 6 мин раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония. *b* — разностные спектры S 2p, полученные аналогично рис. 2, *b*, после обработки поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  в течение 2 и 6 мин раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония.



**Рис. 7.** Изменение толщин слоев различных компонент на поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  при обработке раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

алюминием, который быстро окисляется на воздухе. При этом, однако, нельзя исключать и окисления поверхности в растворе. Тем самым можно объяснить возрастание

интенсивности фотоэмиссии кислорода O 1s (рис. 2, *a*), а также компоненты оксида алюминия в спектре основного уровня Al 2p (рис. 1, *c* и 3) после обработки



**Рис. 8.** Изменения соотношений атомных концентраций Al/Ga и  $(\text{Ga}+\text{Al})/\text{As}$  после обработки покрытой слоем оксида поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  различными сульфидными растворами, приготовленными из „состаренного“ сульфида аммония.

„состаренным“ раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) в течение 6 мин. Толщина слоя оксида алюминия, оцениваемая с помощью формулы (1), составила при этом около 11 монослоев, т.е.  $\sim 30 \text{ \AA}$  (рис. 3).

Разбавленный спиртовой раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{PA}$  (4%), приготовленный из „состаренного“ сульфида аммония, также удалял атомы мышьяка и галлия с поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ , но в меньшей степени, чем раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (44%) (рис. 8). Оцененная толщина покрытия оксида алюминия на этой поверхности также составила примерно 11 монослоев (рис. 4).

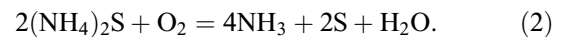
С другой стороны, после обработки поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония разбавленным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%) соотношение Al/Ga осталось практически неизменным (слегка уменьшилось), хотя и наблюдалось некоторое удаление мышьяка с поверхности (рис. 8). Количество остаточных оксидов галлия и алюминия уменьшалось со временем обработки до значений порядка монослоя (рис. 7). Энергии связи объемных компонент разложений спектров остовных уровней As 3*d*, Ga 3*d* и Al 2*p* остались неизменными после обработки поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „состаренного“ сульфида аммония (рис. 7), что указывает на отсутствие влияния такой обработки на изгиб зон поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ .

Следует отметить, что приготовленный из „свежего“ сульфида аммония разбавленный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), показал меньшую эффективность удаления слоя естественного окисла с поверхности  $n$ - и  $p\text{-AlGaAs}(100)$  (рис. 9, *a*), чем водный раствор той же концентрации, но приготовленный из „состаренного“ сульфида аммония (рис. 5, *a*). Кроме того, после обработки раствором, приготовленным из „свежего“ сульфида аммония, содержание серы на поверхности было зафиксировано только в „следовых“ количествах (рис. 9, *b*). Также следует отметить, что в разложении спектров остовного уровня As 3*d* практически отсутствовала компонента, обусловленная наличием сульфидов мышьяка, при том, что оксиды и/или гидроксиды мышьяка в некотором количестве оставались на поверхности (рис. 10, *a*). Это может свидетельствовать о неполном травлении слоя естественного окисла в растворе либо об окислении поверхности в ходе последующей выдержки на воздухе.

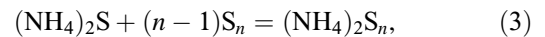
Приготовленный из „свежего“ сульфида аммония раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%) удалял оксиды алюминия немного быстрее, чем оксиды галлия, в то время как соотношение атомных концентраций (Ga+Al)/As оставалось практически неизменным (рис. 10, *b*). После взаимодействия покрытой слоем естественного окисла поверхности  $p\text{-AlGaAs}(100)$  с этим раствором количество остаточных оксидов галлия и алюминия на поверхности составляло примерно по 2–2.5 монослоя (рис. 10, *a*). Количество остаточных оксидов на обработанной таким же раствором поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  было примерно таким же.

#### 4. Обсуждение результатов

Как было показано ранее, так называемый „состаренный“ раствор был образован естественным путем при хранении коммерческого концентрированного раствора сульфида аммония во вскрытой на воздухе фабричной емкости в течение нескольких лет. При таких условиях хранения при каждом вскрытии емкости происходит взаимодействие раствора с кислородом воздуха, приводящее к образованию элементарной серы, находящейся (плавающей) на поверхности раствора:



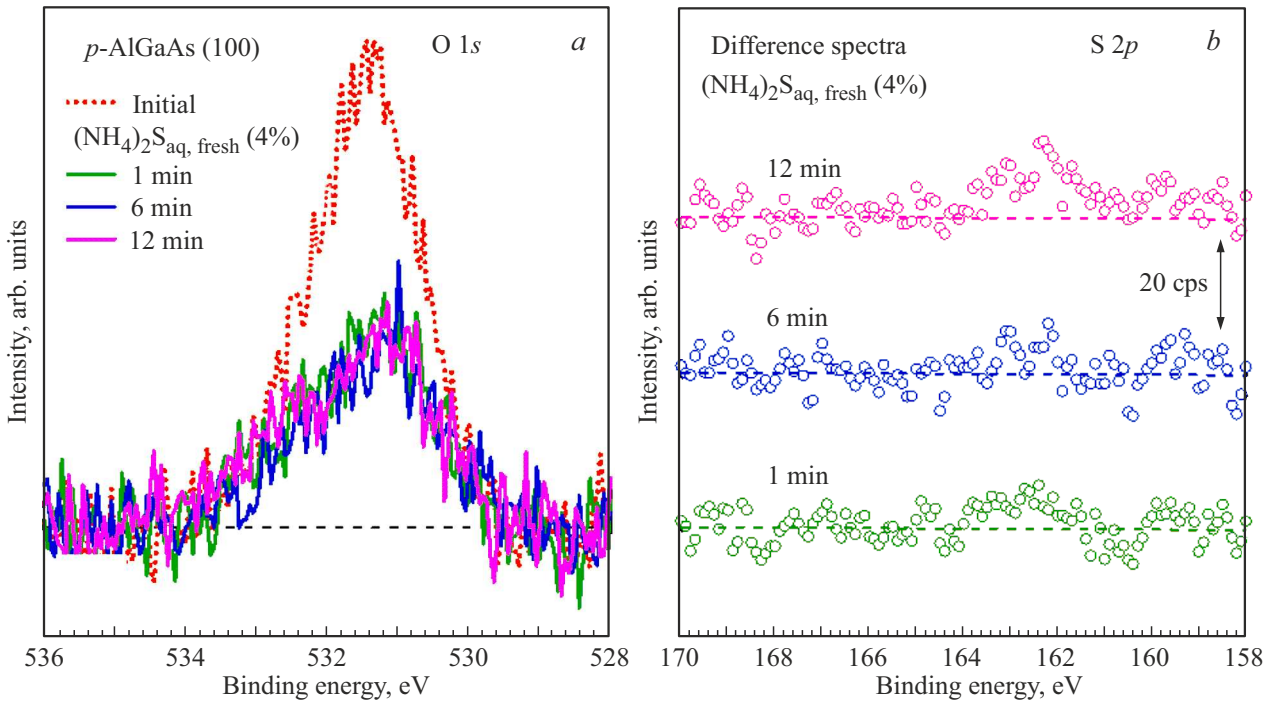
Кроме того, длительная выдержка на воздухе раствора сульфида аммония может приводить к формированию в нем полисульфидов [24] за счет взаимодействия концентрированного основного раствора с образовавшимися молекулами серы:



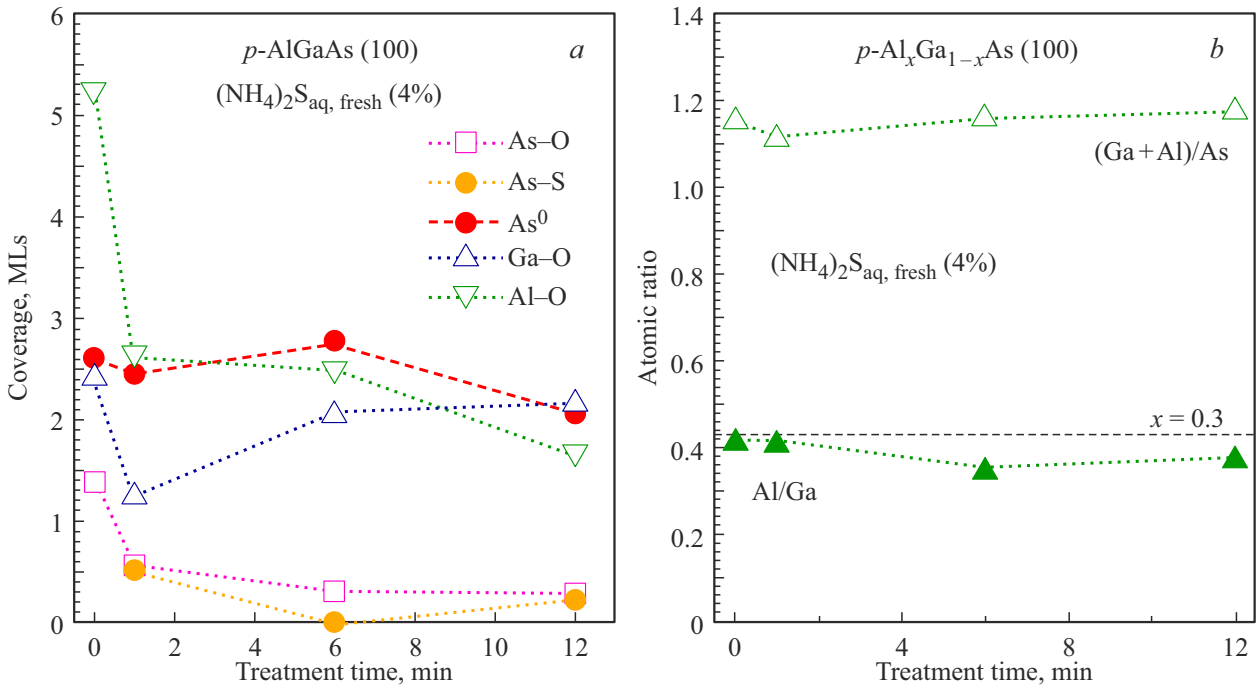
где  $n$  может принимать значения от 2 и выше. Проявляя как окислительные, так и восстановительные свойства, сера делает возможным формирование сульфидов мышьяка при удалении его оксидов во всех используемых растворах, приготовленных из „состаренного“ сульфида аммония, независимо от их концентрации и типа растворителя (см. рис. 3, 4, 7). С другой стороны, при обработке  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  (рис. 9, *b*) водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „свежего“ сульфида аммония, образования сульфидного слоя практически не происходит, т.е. химическая пассивация поверхности таким раствором не реализуется. Похожий эффект наблюдался при обработке гребенчатых структур InGaAsP, обработка которых „состаренным“ сульфидом аммония приводила к более сильному снижению скорости поверхностной рекомбинации, чем обработка „свежим“ раствором [16].

Процесс удаления оксидов элементов III группы (галлия и алюминия) с поверхности полупроводника сильно зависит от концентрации раствора и типа растворителя (рис. 8). В результате взаимодействия с концентрированным „состаренным“ раствором происходит изменение стехиометрического состава в приповерхностной области за счет удаления более электроотрицательных атомов галлия. В концентрированном „состаренном“ растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ( $\sim 44\%$ ) и разбавленном растворе „состаренного“  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в изопропиловом спирте оксиды галлия травятся намного быстрее, чем оксиды алюминия, в то время как в разбавленном водном растворе „состаренного“ сульфида аммония процессы травления обоих оксидов III группы идут практически с одинаковой скоростью. При этом на поверхности остается небольшое количество оксидов галлия и алюминия, которые могут быть обусловлены окислением обработанной поверхности при нахождении на воздухе при переносе образцов в камеру установки РФЭС. Таким образом, среди





**Рис. 9.** *a* — спектры основного уровня O 1s, измеренные на покрытой слоем естественного окисла поверхности  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  до и после обработки в течение 1, 6 и 12 мин раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „свежего“ сульфида аммония. *b* — разностные спектры S 2p, полученные аналогично рис. 2, *b*, после обработки поверхности  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  в течение 1, 6 и 12 мин раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „свежего“ сульфида аммония.



**Рис. 10.** *a* — изменение толщин слоев различных компонент на поверхности  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  в процессе обработки раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „свежего“ сульфида аммония. *b* — изменения отношений атомных концентраций Al/Ga и  $(\text{Ga}+\text{Al})/\text{As}$  при обработке поверхности  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{aq}}$  (4%), приготовленным из „свежего“ сульфида аммония.

рассматриваемых растворов сульфида аммония наиболее эффективным для удаления слоя естественного окисла и пассивации поверхности Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) оказался разбавленный водный раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S с концентрацией ~ 4%, приготовленный из „состаренного“ коммерческого раствора сульфида аммония.

## 5. Заключение

Взаимодействие покрытой слоем естественного окисла поверхности Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) с различными растворами сульфида аммония исследовалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что наиболее эффективное травление слоя естественного окисла и химическая пассивация достигаются при обработке поверхности водным раствором сульфида аммония с концентрацией ~ 4%, приготовленным из коммерческого реагента, „состаренного“ за счет хранения на воздухе в многократно открываемой фабричной упаковке в течение нескольких лет. Обработка таким раствором приводит к практически полному удалению оксидов с поверхности полупроводника и формированию тонкого (порядка одного монослоя) пассивирующего слоя, состоящего из сульфидов мышьяка. При этом стехиометрия поверхности не нарушается. При обработке аналогичным раствором, приготовленным из „свежего“ сульфида аммония, оксиды тоже удаляются с поверхности, но формирования сульфидного пассивирующего слоя не происходит. Обработка же концентрированным (44%) „состаренным“ водным раствором сульфида аммония или разбавленным спиртовым раствором „состаренного“ сульфида аммония приводит к вымыванию атомов галлия с поверхности и, соответственно, к нарушению стехиометрии приповерхностного слоя; при этом поверхность оказывается покрытой сравнительно толстым слоем оксида алюминия.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Санкт-Петербургского государственного университета.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R.W. Lambert, T. Ayling, A.F. Hendry, J.M. Carson, D.A. Barrow, S. McHendry, C.J. Scott, A. McKee, W. Meredith. *J. Lightwave Technol.*, **24**, 956 (2006).
- [2] S. Koseki, B. Zhang, K. De Greve, Y. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 051110 (2009).

- [3] I.E. Cortes-Mestizo, L.I. Espinosa-Vega, J.A. Espinoza-Figueroa, A. Cisneros-de-la-Rosa, E. Eugenio-Lopez, V.H. Mendez-Garcia, E. Briones, J. Briones, L. Zamora-Peredo, R. Droopad, C. Yee-Rendon. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**, 02L110 (2016).
- [4] G. Mariani, P.-S. Wong, A.M. Katzenmeyer, F. Léonard, J. Shapiro, D.L. Huffaker. *Nano Lett.*, **11**, 2490 (2011).
- [5] L. Shen, E.Y.B. Pun, J.C. Ho. *Mater. Chem. Front.*, **1**, 630 (2017).
- [6] E. Barrigón, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson. *Chem. Rev.*, **119**, 9170 (2019).
- [7] A.K. Saxena. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, 4323 (1980).
- [8] Y. Sun, P. Pianetta, P.-T. Chen, M. Kobayashi, Y. Nishi, N. Goel, M. Garner, W. Tsai. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 194103 (2008).
- [9] A. Nainani, Y. Sun, T. Irisawa, Z. Yuan, M. Kobayashi, P. Pianetta, B.R. Bennet, J.B. Boos, K.C. Saraswat. *J. Appl. Phys.*, **109**, 114908 (2011).
- [10] F.S. Aguirre-Tostado, M. Milojevic, C.L. Hinkle, E.M. Vogel, R.M. Wallace, S. McDonnell, C.J. Hughes. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 171906 (2008).
- [11] M.V. Lebedev, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, W. Calvet, B. Kaiser, W. Jaegermann. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **51**, 81–88 (2016).
- [12] М.В. Лебедев. *ФТП*, **54**, 587 (2020).
- [13] H. Oigawa, J.-F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L322 (1991).
- [14] V.L. Berkovits, V.M. Lantratov, T.V. Lvova, G.A. Shakiashvili, V.P. Ulin, D. Paget. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 970 (1993).
- [15] M.V. Lebedev, T.V. Lvova, I.V. Sedova, Yu.M. Serov, S.V. Sorokin, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, S.V. Lebedev. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **181**, 108604 (2024).
- [16] N.M. Andrade, S. Hooten, Y. Kim, J. Kim, E. Yablonovitch, M.C. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 191102 (2021).
- [17] M.V. Lebedev, T. Mayer, W. Jaegermann. *Surf. Sci.*, **547**, 171 (2003).
- [18] A. Jablonski, J. Zemek. *Surf. Interface Anal.*, **41**, 19 (2009).
- [19] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.*, **17**, 927 (1991).
- [20] C.J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database — Version 1.2* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010).
- [21] M.V. Lebedev, W. Calvet, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 12774 (2014).
- [22] C. Bryce, D. Berk. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4464 (1996).
- [23] J.J. Yeh, I. Lindau. *Atomic Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1985).
- [24] M. Petitjean, N. Proust, J.-F. Chapeaublanc. *J. Perrin, Sens. Actuators A*, **33**, 33 (1992).

Редактор А.Н. Смирнов

## Passivation of AlGaAs(100) surfaces with ammonium sulfide solutions

*M.V. Lebedev<sup>1</sup>, T.V. Lvova<sup>1</sup>, I.V. Sedova<sup>1</sup>,  
A.V. Koroleva<sup>2</sup>, E.V. Zhizhin<sup>2</sup>, S.V. Lebedev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> St. Petersburg State University,  
199034 St. Petersburg, Russia

**Abstract** X-ray photoelectron spectroscopy is used to study interaction of the native-oxide-covered  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  surfaces with different ammonium sulfide solutions. The most effective removal of the native oxide layer and chemical passivation is achieved after treatment with diluted aqueous ammonium sulfide solution with volume concentration of about 4% prepared from the so-called aged ammonium sulfide. The treated surface contains tiny amount of elemental arsenic as well as residual gallium and aluminum oxides and is covered with the passivating layer consisting of arsenic sulfides. After treatment with the solution of the same concentration prepared from the freshly-opened ammonium sulfide the sulfur atoms are hardly adsorbed at the surface and arsenic sulfides are not formed. In addition, it is shown that after interaction of the concentrated ( $\sim 44$  vol%) aged ammonium sulfide and 4% solution of aged ammonium sulfide in 2-propyl alcohol, the surface alloy stoichiometry is disturbed due to removal of gallium atoms from the surface and the surface becomes covered with a relatively thick layer of aluminum oxide.