

# Эволюция состава естественного окисла на поверхности $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ при взаимодействии с водным раствором сульфида натрия

© М.В. Лебедев<sup>1</sup>, Т.В. Львова<sup>1</sup>, П.А. Дементьев<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 24 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2024 г.

Принята к публикации 5 декабря 2024 г.

Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовались морфология и состав оксидного слоя, сформировавшегося на поверхности эпитаксиального слоя  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  в результате хранения на воздухе в течение нескольких месяцев, а также его эволюция в процессе обработки концентрированным водным раствором сульфида натрия. Показано, что формирующийся на поверхности полупроводника оксидный слой не однороден по своему качественному составу: верхняя часть состоит из оксидов металлов III группы и оксидов мышьяка, в то время как приграничная область полупроводник/оксидный слой значительно обогащена элементарным мышьяком. Обработка концентрированным водным раствором сульфида натрия приводит к практически полному удалению оксидов и не приводит к существенному изменению толщины слоя мышьяка. Поверхность остается покрытой слоем элементарного мышьяка толщиной  $\sim 1$  нм, шероховатость которой увеличивается с увеличением времени обработки.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), химическое травление, пассивация поверхности, шероховатость поверхности.

DOI: 10.61011/FTP.2024.11.59487.7104

## 1. Введение

Твердые растворы  $\text{AlGaAs}$  активно используются в современных наногетероструктурных приборах [1–8], технология создания которых часто сочетает различные процессы эпитаксиального роста и постростовой обработки. Кроме того, оболочки на основе  $\text{AlGaAs}$  активно используются для пассивации поверхностей нанопроволок [9,10]. Химически активные поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , особенно содержащих алюминий, покрываются неупорядоченным слоем естественного окисла уже после кратковременного контакта с воздухом, что приводит к деградации характеристик полупроводниковых приборов. В этой связи развитие методов удаления естественного окисла с поверхности, оставляя при этом ее атомарно-гладкой, является одной из приоритетных задач полупроводниковой технологии.

Обработка поверхности растворами различных кислот в инертной безвоздушной среде позволяет удалить слой естественного окисла с поверхности бинарных полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Однако оксид алюминия, входящий в состав слоя естественного окисла на поверхности алюминийсодержащих твердых растворов, трудно поддается удалению даже с помощью многокомпонентных химических травителей, используемых в полупровод-

никовой технологии [11,12]. Установлено также, что различные методы так называемого „сухого“ травления в газовых средах вызывают нарушение стехиометрии в приповерхностной области твердых растворов [13,14].

Одним из эффективных методов удаления слоя естественного окисла с поверхностей полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  является обработка растворами сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Ранее было продемонстрировано, что предэпитаксиальная подготовка поверхности различных подложек в водном растворе сульфида натрия позволяет существенно улучшать качество формирующихся интерфейсов эпитаксиальный слой/подложка [15–18]. Также следует отметить, что механизм взаимодействия сульфидных растворов с поверхностью большинства бинарных полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  исследован довольно подробно, в то время как работ, посвященных исследованию взаимодействия алюминийсодержащих твердых растворов (таких как  $\text{AlGaAs}$ ) с сульфидными растворами, довольно мало [15,19], и механизм такого взаимодействия еще далек от понимания.

Недавно было показано, что обработка концентрированным водным раствором сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) поверхности  $\text{AlGaAs}(100)$  приводит к практически полному удалению оксидов галлия, алюминия и мышьяка, так что поверхность остается покрытой слоем элементарно-

го мышьяка с вкраплениями остаточных оксидов элементов III группы [20]. Данная работа нацелена на изучение морфологии слоя естественного окисла, формирующегося на поверхности  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(100)$  ( $x \sim 0.3$ ) при выдержке на воздухе, а также его изменения в результате обработки концентрированным водным раствором сульфида натрия.

## 2. Методика эксперимента

Слои  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}:\text{Si}$  и  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}:\text{Be}$  (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. После выращивания образцы выдерживались на воздухе в течение 10 (*n*-AlGaAs) и 6 месяцев (*p*-AlGaAs) для формирования стабильного окисного слоя на поверхности [20].

Покрытые естественным окислом слои  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  обрабатывались концентрированным (4.7 М) водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в течение различного времени (1–12 мин), после чего анализировались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Морфология поверхности образцов анализировалась методом АСМ в атмосферных условиях на отечественном приборе NTegra Aura (NT-MDT, Москва), работающем в полуконтактном режиме с использованием зондов NSG11 с коэффициентом жесткости 5 Н/м и радиусом кривизны кончика иглы зонда 10 нм. Поля сканирования были выбраны равными  $3 \times 3$  мкм, измерения проводились в трех различных участках каждого образца. В качестве количественной меры шероховатости было выбрано среднеквадратичное отклонение (RMS — root mean square). Статистическая обработка АСМ-топографии проводилась с помощью программы Nova (NT-MDT). Величина RMS для каждого из образцов определялась путем усреднения.

Исследования методом РФЭС проводились с помощью фотоэлектронного спектрометра Escalab 250Xi с использованием источника  $\text{AlK}_\alpha$  с энергией фотонов 1486.6 эВ. Энергия связи отсчитывалась от уровня Ферми. Калибровка шкалы энергии связи производилась с помощью измерения спектров остовных уровней Au  $4f_{7/2}$  (84.0 эВ) и Cu  $2p_{3/2}$  (932.7 эВ) специального калибровочного образца. Уровень вакуума в измерительной камере был не хуже  $1 \cdot 10^{-9}$  мбар.

## 3. Результаты и обсуждение

Морфология покрытых слоем естественного окисла поверхностей *n*- и *p*- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  показана на рис. 1. Видно, что, несмотря на сравнительно долгую выдержку на воздухе, поверхности остаются довольно гладкими, так что величина среднеквадратичной шероховатости поверхности составляет 1–1.5 монослоя.

Для изучения распределения компонент по глубине образцов от поверхности анализировались спектры различных остовных уровней с разной энергией связи и, соответственно, с различной глубиной анализируемой области, определяемой как  $3\lambda$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега соответствующих фотоэлектронов без неупругого рассеяния [21]. В частности, анализировались остовные уровни галлия Ga  $3d$  ( $3\lambda \approx 9.1$  нм) и Ga  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda \approx 3.3$  нм), мышьяка As  $3d$  ( $3\lambda \approx 9.1$  нм) и As  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda \approx 2.0$  нм), а также алюминия Al  $2p$  ( $3\lambda \approx 8.9$  нм). Значения  $\lambda$  для  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  рассчитывались с использованием базы данных [22]. Следует отметить, что для алюминия отсутствует уровень с большой энергией связи, с помощью которого можно было бы анализировать химические связи в приповерхностной области полупроводника.

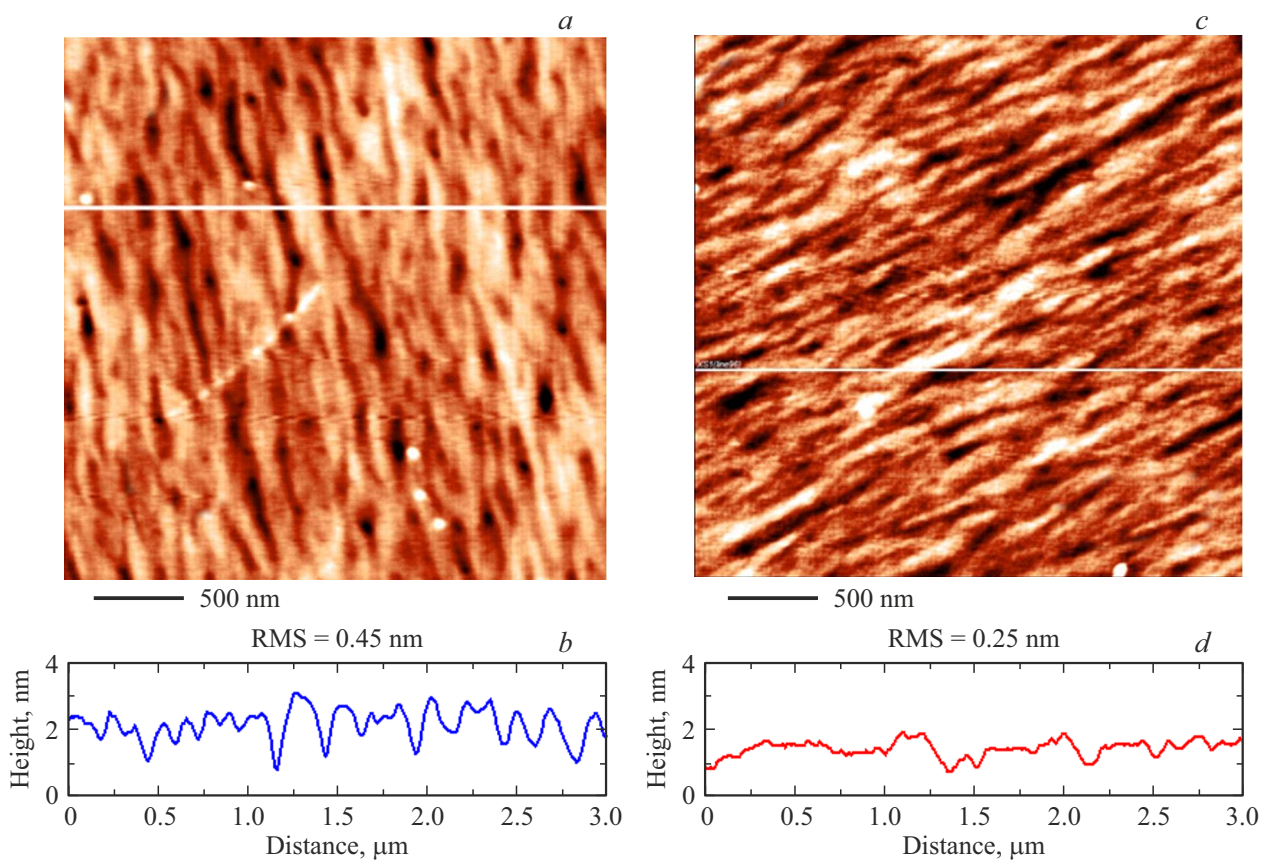
Типичные спектры остовных уровней Al  $2p$ , Ga  $3d$  и As  $3d$ , покрытых слоем естественного окисла поверхностей *n*- и *p*- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ , были представлены в [20]. На рис. 2 показаны в сравнении спектры остовных уровней As  $3d$  и As  $2p_{3/2}$ , а также Ga  $3d$  и Ga  $2p_{3/2}$  покрытых слоем естественного окисла поверхности *n*- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ . Спектры остовных уровней мышьяка можно разложить на четыре компонента: объемную As–Ga/Al, компоненту элементарного мышьяка  $\text{As}^0$ , а также две компоненты оксидов  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Увеличенная ширина компоненты оксидов  $\text{As}_2\text{O}_3$  (по сравнению с шириной объемной компоненты) в спектре уровня As  $2p_{3/2}$  указывает на наличие в составе данной компоненты оксидов с другими степенями окисления (например, AsO и  $\text{As}_2\text{O}$  [23]). Большая ширина компоненты  $\text{As}^0$  в спектре уровня As  $2p_{3/2}$  обусловлена, по-видимому, наличием нескольких неэквивалентных положений элементарного мышьяка на поверхности, имеющих различное зарядовое состояние, например, во „впадинах“ и на „холмах“.

Поверхностно-чувствительный спектр остовного уровня Ga  $2p_{3/2}$  можно разложить на три компонента. Помимо объемной компоненты Ga–As в спектре имеются компоненты, сдвинутые относительно объемной на 0.75 и 1.3 эВ, которые можно отождествить, соответственно, с оксидами  $\text{Ga}_2\text{O}$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [23]. Следует отметить, что данные оксиды отображают не объемные соединения соответствующей стехиометрии, а поверхностные/интерфейсные химические связи, атомы в которых могут иметь соответствующее зарядовое состояние. В объемно-чувствительном спектре остовного уровня Ga  $3d$  эти две компоненты трудноразличимы и отображаются одной компонентой Ga–O с химическим сдвигом  $\sim 1$  эВ (рис. 2).

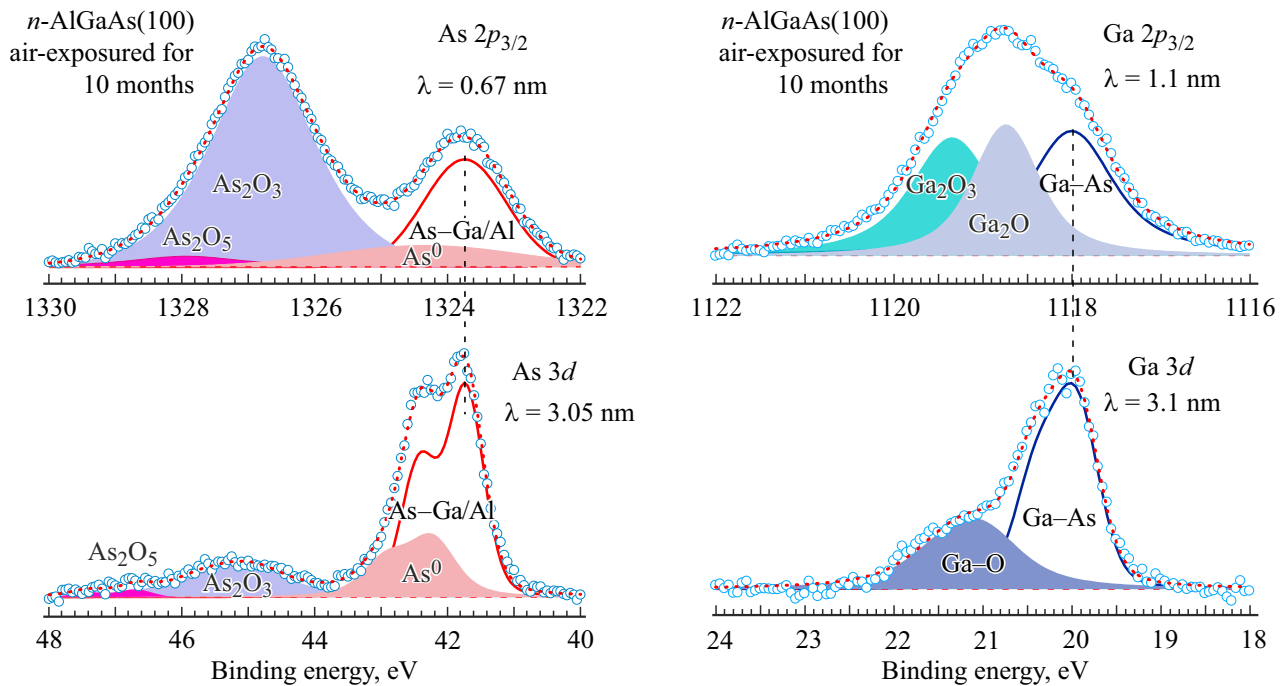
Толщины слоев каждой из поверхностных компонент оценивались по формуле [21]

$$d = \lambda \ln((I_s/I_b) + 1), \quad (1)$$

где  $I_s$  — интенсивность поверхностной компоненты в спектре остовного уровня, а  $I_b$  — интенсивность объемной компоненты в спектре соответствующего остовного



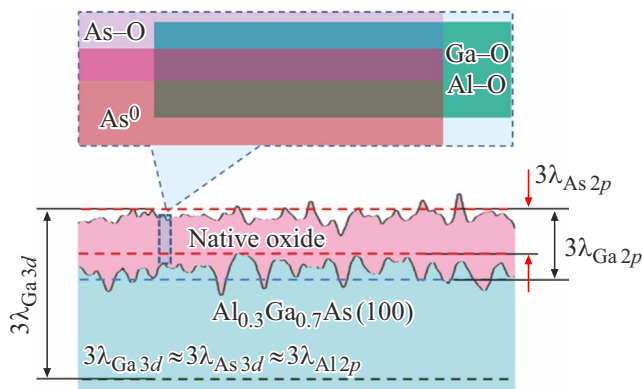
**Рис. 1.** АСМ-изображения (*a, c*) и соответствующие профили поверхности вдоль белых линий (*b, d*), покрытых слоем естественного окисла поверхностей  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  (*a, b*) и  $p\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$  (*c, d*).



**Рис. 2.** Спектры остовных уровней  $\text{As } 3d$  ( $3\lambda \approx 9.1 \text{ нм}$ ) и  $\text{As } 2p_{3/2}$  ( $3\lambda \approx 2.0 \text{ нм}$ ), а также  $\text{Ga } 3d$  ( $3\lambda \approx 9.1 \text{ нм}$ ) и  $\text{Ga } 2p_{3/2}$  ( $3\lambda \approx 3.3 \text{ нм}$ ) поверхности  $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}(100)$ , выдержанной на воздухе в течение 10 месяцев. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

Рассчитанные по формуле (1) толщины (в монослоях) различных компонент слоя естественного окисла на поверхностях  $n$ - и  $p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$ . Компонента Ga–O в спектрах Ga  $2p_{3/2}$  отображает сумму компонент  $Ga_2O$  и  $Ga_2O_3$

Компонента	$n$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$		$p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$	
	3d [20]	$2p_{3/2}$	3d [20]	$2p_{3/2}$
As <sup>0</sup>	3.6	0.9	4.3	1.1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.9	3.1	2.6	2.5
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3	0.3	–	0.05
Ga–O	4.9	4.9	5.3	5.1



**Рис. 3.** Схематическое изображение приповерхностной области  $AlGaAs(100)$  и структуры слоя естественного окисла.

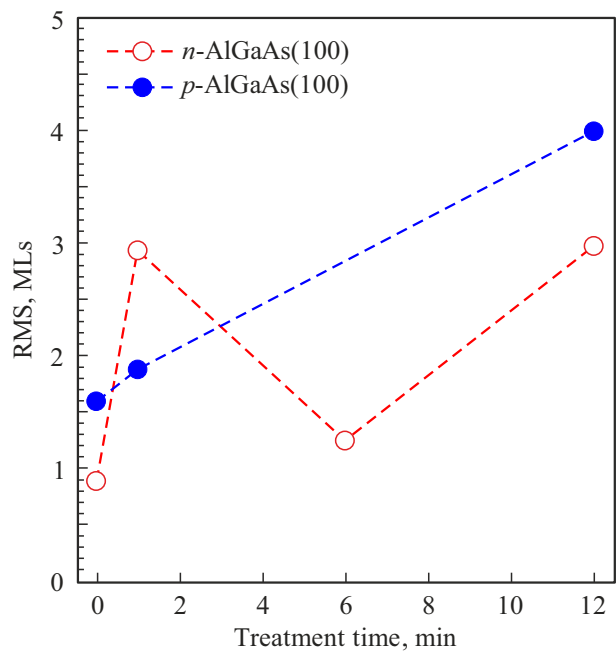
уровня. Рассчитанные по формуле (1) толщины слоев оксидов галлия и мышьяка, а также элементарного мышьяка на поверхностях  $n$ - и  $p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$ , определенные в разложениях объемно-чувствительных и поверхностно-чувствительных спектров основных уровней As  $3d$ , Ga  $3d$  и As  $2p_{3/2}$ , Ga  $2p_{3/2}$  соответственно, представлены в таблице. Следует отметить, что толщины слоев поверхностных компонент спектров Ga  $3d$  и As  $3d$  были представлены ранее в работе [20]. Толщины слоев оксида алюминия на поверхностях  $n$ - и  $p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$ , полученные из разложений спектров Al  $2p$ , составили 6.6 и 7.5 монослоя соответственно [20].

Видно, что количества оксидов галлия и мышьяка, полученные из анализа поверхностно-чувствительных и объемно-чувствительных спектров, практически совпадают, в то время как количество элементарного мышьяка в разложении поверхностно-чувствительных спектров As  $2p_{3/2}$  в  $\sim 3.8$  раз меньше, чем в разложении объемно-чувствительных спектров As  $3d$  (см. таблицу).

Данный результат можно объяснить, предположив шероховатость границы раздела между полупроводником и слоем естественного окисла (рис. 3). Из анализа толщин слоев поверхностных компонент видно, что толщина слоя естественного окисла на рассматриваемых поверхностях  $AlGaAs(100)$  не должна превышать 2 нм. Это зна-

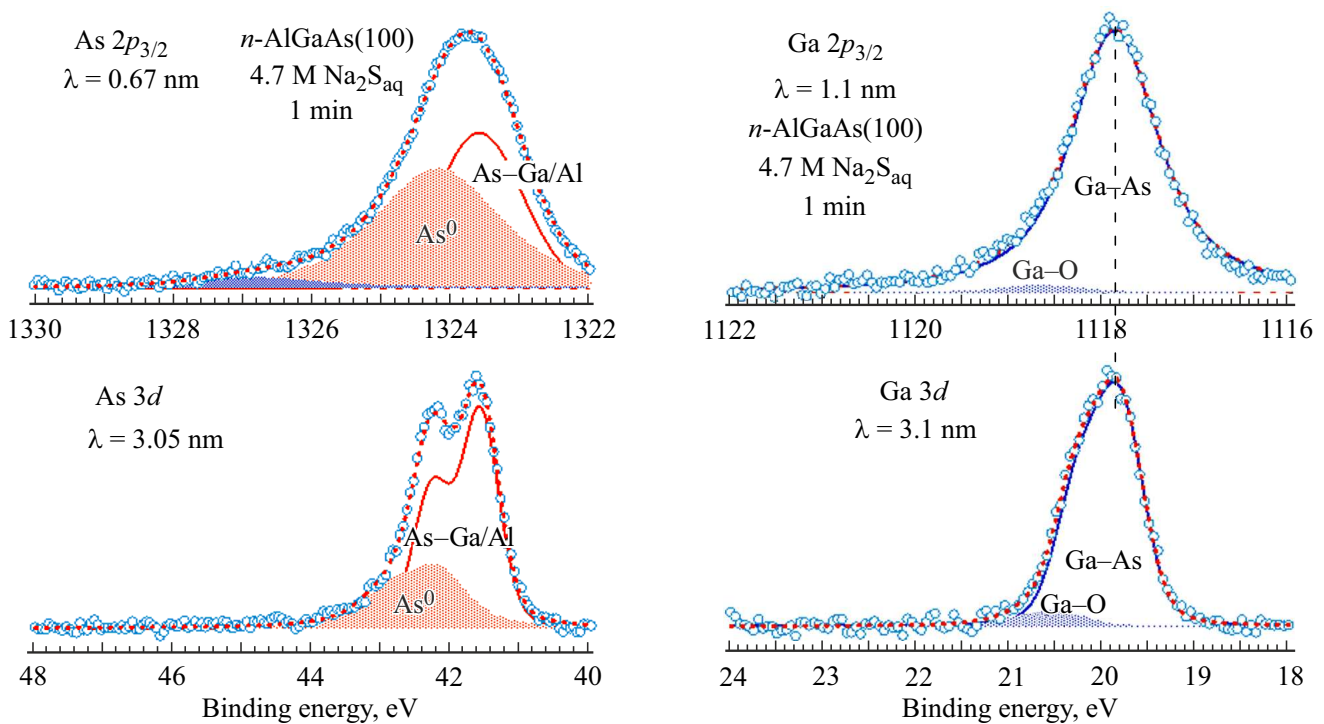
чение примерно соответствует глубине анализируемой области для фотоэлектронов основного уровня As  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda_{As2p}$ ). С другой стороны, окисление поверхности происходит не послойно, в результате чего интерфейс полупроводник/оксид становится шероховатым, так что отдельные участки оксидного слоя располагаются глубже величины  $3\lambda_{As2p}$  (рис. 3). Как было показано [20,24,25], граница оксидного слоя с  $(Al)GaAs$  состоит в основном из элементарного мышьяка (рис. 3) вследствие движения атомов галлия и алюминия к поверхности для компенсации механических напряжений, возникающих при внедрении атомов кислорода в решетку полупроводника в процессе окисления [25,26]. Поэтому можно предположить, что часть элементарного мышьяка находится в неоднородностях поверхности на глубине ниже  $3\lambda_{As2p}$  и, соответственно, не регистрируется в спектре основного уровня As  $2p_{3/2}$ , но хорошо видна в спектрах основного уровня As  $3d$ . С другой стороны, глубина анализируемой области для фотоэлектронов основного уровня Ga  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda_{Ga2p}$ ) заметно больше, чем  $3\lambda_{As2p}$  (рис. 3), и, соответственно, толщины слоев оксидов галлия, оцениваемые из разложений спектров поверхностно-чувствительных и объемно-чувствительных основных уровней Ga  $2p_{3/2}$  и Ga  $3d$ , практически совпадают (см. таблицу).

Обработка покрытых слоем естественного окисла поверхностей  $n$ - и  $p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  4.7 М водным раствором сульфида натрия приводила к некоторому увеличению среднеквадратичной шероховатости поверхности (рис. 4). При этом шероховатость поверхности  $n$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  возрастала монотонно с увеличением времени обработки, в то время как временное изме-



**Рис. 4.** Изменение среднеквадратичной шероховатости поверхностей  $n$ - и  $p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  при обработке 4.7 М водным раствором  $Na_2S$ .





**Рис. 5.** Спектры остовных уровней As  $3d$  ( $3\lambda \approx 9.1$  нм) и As  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda \approx 2.0$  нм), а также Ga  $3d$  ( $3\lambda \approx 9.1$  нм) и Ga  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda \approx 3.3$  нм) поверхности  $n$ -Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100), измеренные после обработки 4.7 М водным раствором Na<sub>2</sub>S.

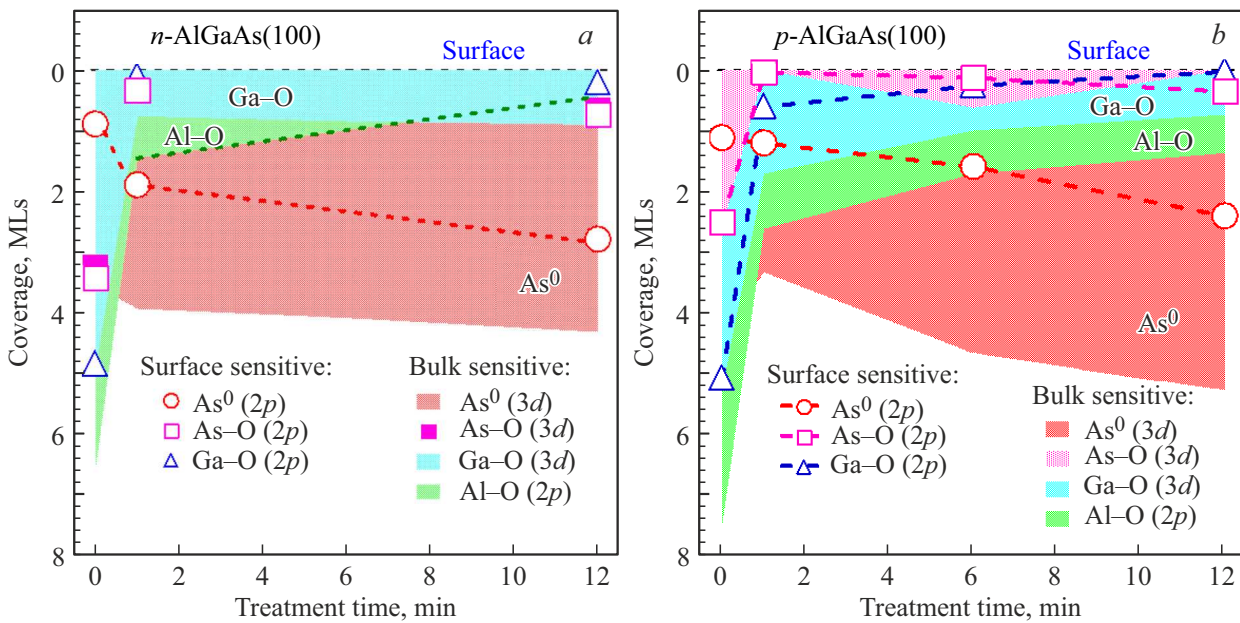
нение шероховатости поверхности  $p$ -Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) было более сложным (рис. 4).

На рис. 5 показаны в сравнении спектры остовных уровней As  $3d$  и As  $2p_{3/2}$ , а также Ga  $3d$  и Ga  $2p_{3/2}$  поверхности  $n$ -Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100), обработанной 4.7 М водным раствором Na<sub>2</sub>S в течение 1 мин. Видно, что после обработки 4.7 М водным раствором Na<sub>2</sub>S оксиды мышьяка исчезают практически полностью, а содержание оксидов галлия (а также оксидов алюминия [20]) существенно уменьшается. Рассчитанные по формуле (1) толщины оксидных компонент, оставшихся на поверхностях  $n$ - и  $p$ -Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As(100) после обработки 4.7 М водным раствором сульфида натрия, показаны на рис. 6. При этом приведены как значения, рассчитанные на основе объемно-чувствительных спектров остовных уровней As  $3d$ , Ga  $3d$  и Al  $2p$  [20], так и значения, рассчитанные на основе разложений поверхностно-чувствительных спектров остовных уровней As  $2p_{3/2}$  и Ga  $2p_{3/2}$ .

Как и в случае слоя естественного окисла (см. таблицу), после обработки поверхности 4.7 М водным раствором Na<sub>2</sub>S толщина слоя элементарного мышьяка, полученного из разложения спектров поверхностно-чувствительного остовного уровня As  $2p_{3/2}$ , оказывается существенно меньше толщины слоя элементарного мышьяка, оцененного из разложения спектров объемно-чувствительного остовного уровня As  $3d$ , что свидетельствует о том, что часть элементарного мышьяка по-прежнему находится в неоднородностях границы по-

лупроводник/оксид ниже глубины  $3\lambda_{\text{As}2p}$  (рис. 3). В то же время толщина слоя оксидов галлия, полученного из разложения спектров поверхностно-чувствительного остовного уровня Ga  $2p_{3/2}$ , оказывается существенно меньше толщины слоя оксидов галлия, оцененного из разложения спектров объемно-чувствительного остовного уровня Ga  $3d$  (рис. 6). Этот факт можно связать с наблюдаемым увеличением шероховатости поверхности (рис. 4), учитывая то, что обработка поверхности 4.7 М водным раствором Na<sub>2</sub>S не приводит к существенному изменению толщины слоя элементарного мышьяка (рис. 6).

Шероховатая поверхность характеризуется наличием большого количества впадин и холмов с перепадами высот, достигающими нескольких нанометров, сопоставимыми с толщиной слоя элементарного мышьяка и глубиной анализируемой области для фотоэлектронов остовного уровня Ga  $2p_{3/2}$  ( $3\lambda_{\text{Ga}2p} \approx 3.3$  нм). Глубина анализируемой области для фотоэлектронов остовного уровня Ga  $3d$  составляет  $3\lambda_{\text{Ga}3d} \approx 9.1$  нм, т. е. заметно выше наблюдаемых значений перепадов высот. Поэтому при анализе спектров остовного уровня Ga  $3d$  поверхность может считаться плоской, в то время как при анализе спектров остовного уровня Ga  $2p_{3/2}$  необходимо учитывать шероховатость, приводящую к увеличению эффективной площади поверхности (рис. 7). Увеличение же эффективной площади поверхности приведет к пропорциональному уменьшению эффективной толщины

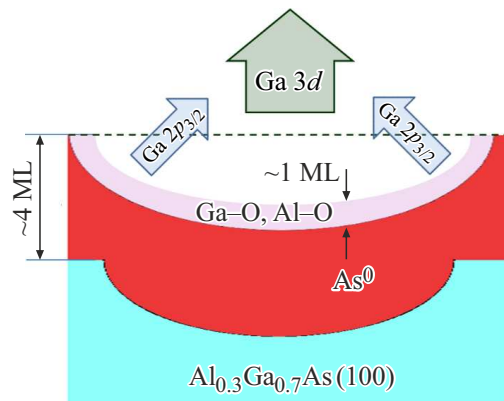


**Рис. 6.** Изменения толщин различных компонент оксидного слоя на поверхности  $n$ -(*a*) и  $p$ - $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  (*b*) после обработки 4.7М водным раствором  $Na_2S$ , рассчитанные на основе разложения объемно-чувствительных спектров остовных уровней As 3d, Ga 3d и Al 2p [20], а также поверхностно-чувствительных спектров остовных уровней As  $2p_{3/2}$  и Ga  $2p_{3/2}$ .

слоя оксидов галлия, что и наблюдалось экспериментально (рис. 6).

Сульфид натрия является солью, образованной сильным основанием (NaOH) и слабой кислотой ( $H_2S$ ), поэтому его водный раствор имеет сильнощелочную среду ( $pH \geq 13$ ), и имеющиеся в таком растворе в большом количестве гидроксид-ионы  $OH^-$  взаимодействуют с оксидами галлия, алюминия и мышьяка, формируя с ними растворимые гидроксидные комплексы [20]. В результате этого происходит удаление оксидов без существенного изменения количества элементарного мышьяка на поверхности (рис. 6). Наблюдаемая в спектрах остовного уровня As  $2p_{3/2}$  после обработки раствором сульфида натрия небольшая компонента As–O (рис. 5, 6) обусловлена, скорее всего, не растворившимся гидроксидом мышьяка  $As(OH)_3$  [27], формирующимся вследствие взаимодействия с гидроксид-ионами в сульфидном растворе. Компоненты оксидов галлия и алюминия, остающиеся в спектрах поверхностей после обработки раствором сульфида натрия, также могут содержать вклады соответствующих гидроксидов [27,28].

Удаление слоя естественного окисла с поверхности  $n$ - $AlGaAs(100)$  происходит уже после контакта с раствором в течение 1 мин (рис. 6, *a*). Дальнейшая выдержка в растворе не приводит к изменению химического состава поверхностного слоя (рис. 6, *a*), но приводит к существенному увеличению шероховатости поверхности (рис. 4) за счет перестройки аморфного слоя элементарного мышьяка вследствие взаимодействия с раствором. С другой стороны, удаление оксидов с поверхности  $p$ - $AlGaAs(100)$  происходит медленнее (рис. 6, *b*) и ше-



**Рис. 7.** Схема эмиссии фотоэлектронов остовных уровней Ga 3d и Ga  $2p_{3/2}$  от шероховатой поверхности  $AlGaAs(100)$ .

роховатость поверхности  $p$ - $AlGaAs(100)$  меняется более сложным образом (рис. 4). Тот факт, что скорости удаления слоя естественного окисла с поверхностей  $n$ - и  $p$ -типа различаются, указывает на окислительно-восстановительный механизм взаимодействия оксидного слоя с водным раствором сульфида натрия.

#### 4. Заключение

Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовались морфология и состав оксидного слоя, формирующегося на поверхности  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  при выдержке на

воздухе в течение нескольких месяцев, а также его эволюция в процессе обработки концентрированным водным раствором сульфида натрия. Показано, что оксиды алюминия, галлия и мышьяка располагаются в верхней части слоя естественного окисла, в то время как приграничная область оксидного слоя с поверхностью полупроводника состоит преимущественно из элементарного мышьяка. Обработка 4.7 М водным раствором сульфида натрия приводит к практически полному удалению оксидов и не приводит к существенному изменению толщины слоя мышьяка. Поверхность остается покрытой слоем элементарного мышьяка толщиной  $\sim 1$  нм, шероховатость которой увеличивается с увеличением времени обработки.

### 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**, 61 (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] G. Boras, X. Yu, H.A. Fonseka, G. Davis, A.V. Velichko, J.A. Gott, H. Zeng, S. Wu, P. Parkinson, X. Xu, D. Mowbray, A.M. Sanchez, H. Liu. *J. Phys. Chem. C*, **125**, 14338 (2021).
- [8] R.R. Reznik, I.V. Ilkiv, K.P. Kotlyar, V.O. Gridchin, D.N. Bondarenko, V.V. Lendyashova, E.V. Ubyivovk, A.S. Dragunova, N.V. Kryzhanovskaya, G.E. Cirilin. *Phys. Status Solidi RRL*, **16**, 2200056 (2022).
- [9] A. Creti, P. Prete, N. Lovergine, M. Lomascolo. *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 18149 (2022).
- [10] K. Minehisa, R. Murakami, H. Hashimoto, K. Nakama, K. Sakaguchi, R. Tsutsumi, T. Tanigawa, M. Yukimune, K. Nagashima, T. Yanagida, S. Sato, S. Hiura, A. Murayama, F. Ishikawa. *Nanoscale Adv.*, **5**, 1651 (2023).
- [11] Y. Sun, P. Pianetta, P.-T. Chen, M. Kobayashi, Y. Nishi, N. Goel, M. Garner, W. Tsai. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 194103 (2008).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] M.V. Lebedev, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, W. Calwet, B. Kaiser, W. Jaegermann. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **51**, 81 (2016).
- [15] V.L. Berkovits, V.M. Lantratov, T.V. L'vova, G.A. Shakiashvili, V.P. Ulin, D. Paget. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 970 (1993).
- [16] I.V. Sedova, T.V. L'vova, V.P. Ulin, S.V. Sorokin, A.V. Ankudinov, V.L. Berkovits, S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev. *Semiconductors*, **36**, 54 (2002).
- [17] T.V. L'vova, I.V. Sedova, M.S. Dunaevskii, A.N. Karpenko, V.P. Ulin, S.V. Ivanov, V.L. Berkovits. *Phys. Solid State*, **51**, 1114 (2009).
- [18] V.A. Solov'ev, I.V. Sedova, T.V. Lvova, M.V. Lebedev, P.A. Dement'ev, A.A. Sitnikova, A.N. Semenov, S.V. Ivanov. *Appl. Surf. Sci.*, **356**, 378 (2015).
- [19] H. Oigawa, J.-F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L322 (1991).
- [20] 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).
- [21] C.J. Powell, A. Jablonski. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **601**, 54 (2009).
- [22] C.J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database — Version 1.2* [National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2010)].
- [23] М.В. Лебедев. *ФТП*, **54**, 587 (2020).
- [24] C.D. Thurmond, G.P. Schwartz, G.W. Kammlott, B. Schwartz. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1366 (1980).
- [25] R. Toyoshima, S. Murakami, S. Eguchi, K. Amemiya, K. Mase, H. Kondoh. *Chem. Commun.*, **56**, 14905 (2020).
- [26] M. Scarrozza, G. Pourtois, M. Houssa, M. Caymax, A. Stesmans, M. Meuris, M.M. Heyns. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 253504 (2009).
- [27] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21385 (2010).
- [28] P.M.A. Sherwood. *Surf. Sci. Spectra*, **5**, 1 (1998).

Редактор Г.А. Оганесян

## Evolution of the native oxide composition on $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$ surface under interaction with the aqueous solution of sodium sulfide

*M.V. Lebedev<sup>1</sup>, T.V. Lvova<sup>1</sup>, P.A. Dementev<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** Morphology and composition of the oxide layers formed on  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  surfaces under air exposure for several months, as well as their evolution under treatment with concentrated aqueous sodium sulfide solution are investigated by atomic-force microscopy and *x*-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the native oxide layer formed at the  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As(100)$  surface is non-uniform. In particular, its upper part contains III-group metal oxides and arsenic oxides, whereas the semiconductor/oxide interface is enriched with elemental arsenic. Treatment with concentrated aqueous sodium sulfide solution causes almost complete oxides removal. After treatment the elemental arsenic coat of about 1 nm thick remains, which roughness increases with the time of surface treatment.