

УДК [539.216.2:546.29]:539.211

©1993

## СТМ-ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЗОЛОТА, ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ (110) GaAs

*А.В. Анкудинов, В.Л. Берковиц, Т.В. Львова, А.Н. Титков*

С помощью сканирующего туннельного микроскопа проведен анализ микро-рельефа тонких пленок золота (толщиной 20 нм), осажденных из водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  на скол GaAs. Обнаружено, что химически осажденные пленки золота имеют структуру, характерную для золота, напыленного в сверхвысоковакуумных условиях.

Появившаяся на рубеже семидесятых-восемидесятых годов техника сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) обеспечивает качественно новый уровень исследования поверхностей твердых тел. Аналитические возможности СТМ позволяют детально, на атомном уровне, изучать явления, лежащие в основе многих технологических процессов. Так, большой интерес могут представлять СТМ-исследования процессов металлизации поверхностей полупроводников. Процессы металлизации повсеместно используются в полупроводниковой технологии, а качество контактов металл-полупроводник в большой степени определяет стабильность электрических и механических характеристик приборов.

Наиболее часто при изготовлении контактов на полупроводник наносится золото. Исследование явлений, лежащих в основе металлизации, удобно проводить на поверхности скола, полученной в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), поскольку чистота и идеальная стехиометрия в первый момент после скола не вызывают сомнений. Детальные структурные исследования золота, осажденного в СВВ на поверхность скола арсенида галлия, были выполнены в работе [1]. В частности, авторами показано, что пленка золота (толщиной  $\cong 100$  нм) состоит из кристаллов различной ориентации диаметром 10–50 нм. В работе [2] с помощью СТМ подробно исследовался рост золота на поверхности скола в СВВ. Эти исследования показали, что для тонких, порядка 10 монослоев, покрытий имеется ясно различимая вытянутость кристаллитов золота в направлении [110] поверхности арсенида галлия. Работа [3] содержит достаточно подробный анализ процессов металлизации поверхности скола GaAs в СВВ. Однако, основываясь на данных, полученных в СВВ, практически невозможно прогнозировать специфику роста покрытий на полупроводнике в условиях, более приближенных к реальным технологическим процессам. В этой связи определенный интерес могут представлять СТМ-исследования роста металлических покрытий на полупровод-

нике при химическом осаждении. Простота и дешевизна метода химического осаждения делают его привлекательной альтернативой методу испарения, а электрические характеристики таким образом приготовленных контактов, например Au-GaAs (100), получаются почти идеальными [4].

В данной работе мы исследуем с помощью СТМ рост золота на сколе арсенида галлия при химическом осаждении. Наши исследования показывают, что тонкие, порядка 20 нм, химически осажденные на скол арсенида галлия пленки золота имеют вполне отчетливую текстурированную структуру. Анализ микрорельефа позволяет сделать предположение о том, что рост золота в таких условиях близок к эпитаксиальному.

## Эксперимент

В нашей работе использовался автоматизированный СТМ собственной конструкции с механическим подводом образца к острию на расстоянии туннельного зазора. Плавность перемещения обеспечивалась цилиндрической дифференциальной пружиной, на которой крепился образец. Развертка по координатам осуществлялась трубчатым пьезокерамическим элементом (105 Å/В в плоскости образца и 10 Å/В перпендикулярно плоскости). СТМ был предварительно оттестирован на дифракционной решетке и высокоориентированном пиролитическом графите с получением атомного разрешения. Острие, изготовленное из вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 мм методом электролитического перетравливания, закреплялось на оси пьезокерамической трубки. СТМ помещался в тепло- и звукоизолируемый кожух, а защита от вибрации осуществлялась с помощью двойного подвеса на эластичных резиновых элементах. Управление работой прибора, а также сбор и обработка информации проводились с помощью ЭВМ ДВК-ЗМ. Топографии поверхностей регистрировались в режиме постоянного туннельного тока, величина которого могла выбираться от 300 пА до 10 нА, положительное туннельное напряжение подавалось на иглу и варьировалось в пределах 0–500 мВ. Все опыты проводились на воздухе.

В качестве исходного материала брались ориентированные вдоль [001] шайбы металлургического *n*-GaAs толщиной 400 мкм с концентрацией  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Исследовались два типа образцов: первый тип — сколы арсенида галлия непосредственно в 0.4% водном растворе H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, где золото и осаждается; второй тип — сколы и экспонирование арсенида галлия на воздухе с последующим осаждением золота.

Применяемый нами способ химического осаждения отработан при создании полупрозрачных покрытий для фотоприемников на основе арсенида галлия [5]. Регулируя время осаждения, мы получали в обоих случаях приблизительно одинаковые по толщине ( $\cong$  20 нм) пленки.

СТМ-топограмма участка пленки образца первого типа приведена на рис. 1,а. Видно, что пленка золота имеет хорошо выраженную вытянутую волнистую структуру, расстояние между соседними минимумами в которой примерно 25 нм. Данная структура наблюдалась практически на всей поверхности пленки. Она может быть вызвана предпочтительной ориентацией кластеров золота при росте, что и приводит к образованию в рельефе пленки выделенного направления. Мы установили, что это

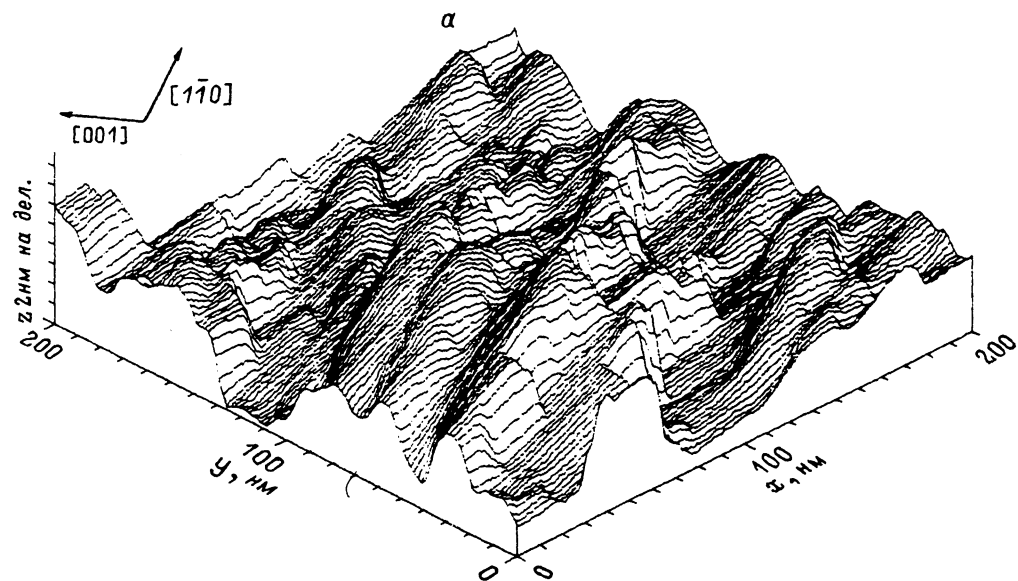


Рис. 1.

*a* — СТМ-изображение участка пленки, полученное на образце первого типа ( $I = 1.0$  нА,  $U = 100$  мВ). Рядом с изображением приведены кристаллографические направления плоскости скола GaAs; *b* — увеличенный участок рис. 1, *a*; *в* — поперечное сечение вдоль  $A-A'$  ( $[001]$  GaAs), демонстрирующее  $(111)$  плоскости кристаллита.

направление совпадает с указанной на рис. 1, *a* осью  $[1\bar{1}0]$  арсенида галлия, лежащей в плоскости скола. Полученные данные позволяют сделать определенный вывод о механизме роста золота в этой системе. Рассмотрим два возможных механизма роста золота на свежем сколе арсенида галлия.

1) Скол полупроводника даже в СВВ не является атомарно-гладким, а представляет собой ступенчатую поверхность. Эти ступени могут служить центрами роста для зародышей золота, что может приводить к ориентированному вдоль направления ступеней рельефу покрытия.

2) Квазиэпитаксиальный рост золота, кристаллизующегося в граенцентрированную решетку (ГЦК). Для ГЦК решетки золота грань  $(110)$  является наименее плотноупакованной, поэтому для направления  $[110]$  можно предположить наибольшую скорость роста. Грань  $(111)$  — самая плотноупакованная и, как известно, обладает минимальной скоростью роста. Известно также, что чем выше скорость роста грани, тем меньше должен быть ее размер на стационарной форме кристалла, которую он принимает в процессе образования [6]. В силу этого можно полагать, что кристаллиты золота будут вытянуты вдоль  $[110]$  и иметь в своей огранке плоскости  $(111)$ . Совпадение же наиболее простых кристаллографических направлений нарастающего кристалла и кристалла-подложки, характерное при эпитаксии, будет приводить к ориентированному рельефу пленки.

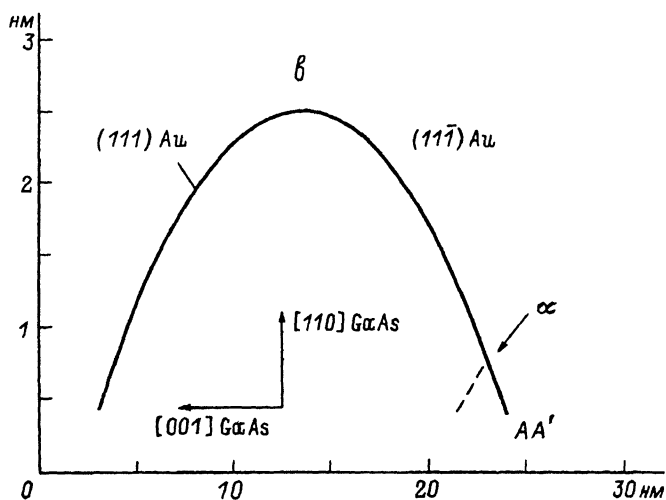
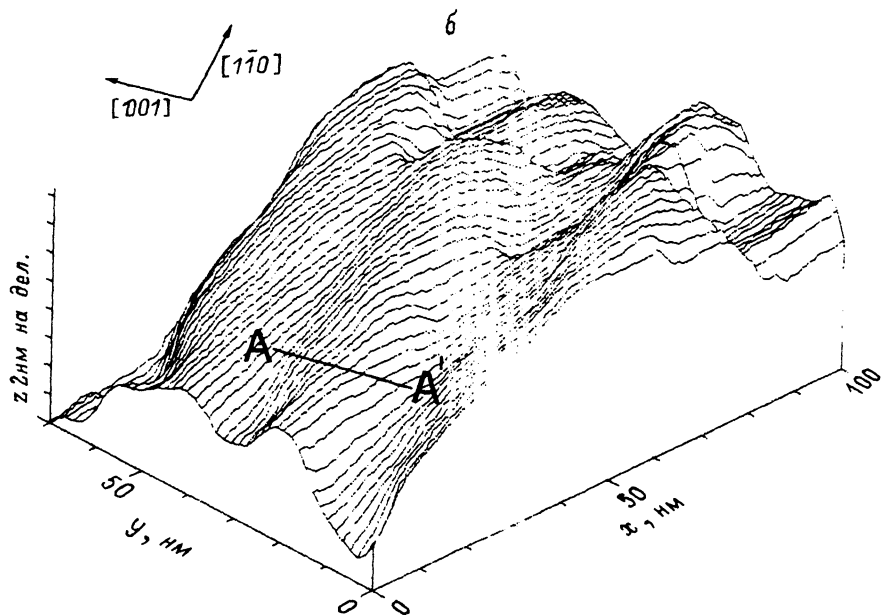
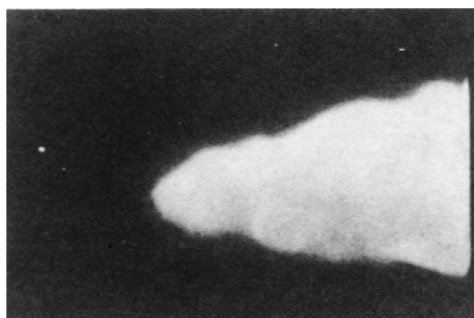


Рис. 1. (продолжение).

По данным СТМ-топографии, кластеры золота вытянуты вдоль направления  $[1\bar{1}0]$  арсенида галлия. Это направление не совпадает ни с одной из наиболее часто встречающихся ориентаций ступеней на поверхности  $(110)$  GaAs [7], а следовательно, рост кластеров золота и микрорельеф пленки слабо зависят от наличия ступеней на поверхности скола. Поэтому можно предположить, что механизм роста золота на свежем сколе близок к эпитаксиальному. При квазиэпитаксиальном ро-

Рис. 2. Микрофотограмма иглы, полученная в сканирующем электронном микроскопе.

Радиус кривизны на конце иглы порядка 30 нм.



сте естественно выяснить взаимную ориентацию осажденных кристаллитов золота и подложки. Как видно из рис. 1, б, размеры кластера золота порядка  $100 \times 25 \times 4$  нм с максимальным размером вдоль направления  $[1\bar{1}0]$  подложки. Линия  $A-A'$  параллельна направлению  $[001]$  GaAs. Рис. 1, в показывает поперечное сечение кластера вдоль этой линии. Каждый кластер имеет в своей огранке две наиболее развитые плоскости. Ими должны быть плоскости  $(111)$  ГЦК решетки золота. Эти плоскости составляют с подложкой угол  $\alpha$ , который оценивается  $\geq 15^\circ$ . Учитывая, что предполагаемое нами направление  $[1\bar{1}0]$  золота совпадает с  $[1\bar{1}0]$  арсенида галлия, можно вывести следующие эпитаксиальные соотношения:

$$(112)_{\text{Au}} \parallel (110)_{\text{GaAs}}, \quad [1\bar{1}0]_{\text{Au}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{GaAs}}$$

для угла  $15.8^\circ$  между  $(111)$  золота и плоскостью подложки,

$$(111)_{\text{Au}} \parallel (111)_{\text{GaAs}}, \quad [1\bar{1}0]_{\text{Au}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{GaAs}}$$

для угла  $35.3^\circ$ . Оба соотношения совпадают с данными работ  $[1,2]$  для золота, осажденного в СВВ на скол арсенида галлия. Радиус игл, применявшихся нами (рис. 2), был несколько больше размеров особенностей на поверхности пленки, а значит, реальный угол между плоскостями  $(111)$  золота и подложкой будет больше  $15^\circ$ , поэтому последнее соотношение предпочтительней. Последнее соотношение сводится к параллельности плотноупакованных плоскостей кристалла и подложки, что характерно именно при эпитаксии  $[6]$ . Это также подтверждает предположение о том, что в нашем случае реализуется механизм квазиэпитаксиального роста.

Типичное СТМ-изображение пленки образцов второго типа приводится на рис. 3. Для пленки характерно отсутствие выделенного направления, микрорельеф стал крупнее, размеры неровностей порядка 60 нм по горизонтали и несколько нанометров по вертикали. Образцы второго типа экспонировались на воздухе в течение нескольких часов, поэтому можно говорить об образовании однородного по толщине слоя естественного окисла. Этот окисел, однако, сильно неоднороден по составу. В общем случае  $[8]$  считается, что окисленная поверхность состоит из локализованных микроплощадей углеводородов и оксида. Нами было замечено, что реакция химического осаждения золота на окисленном сколе могла идти только при повышенной кислотности раствора, что достигалось добавлением плавиковой кислоты. В этой ситуации

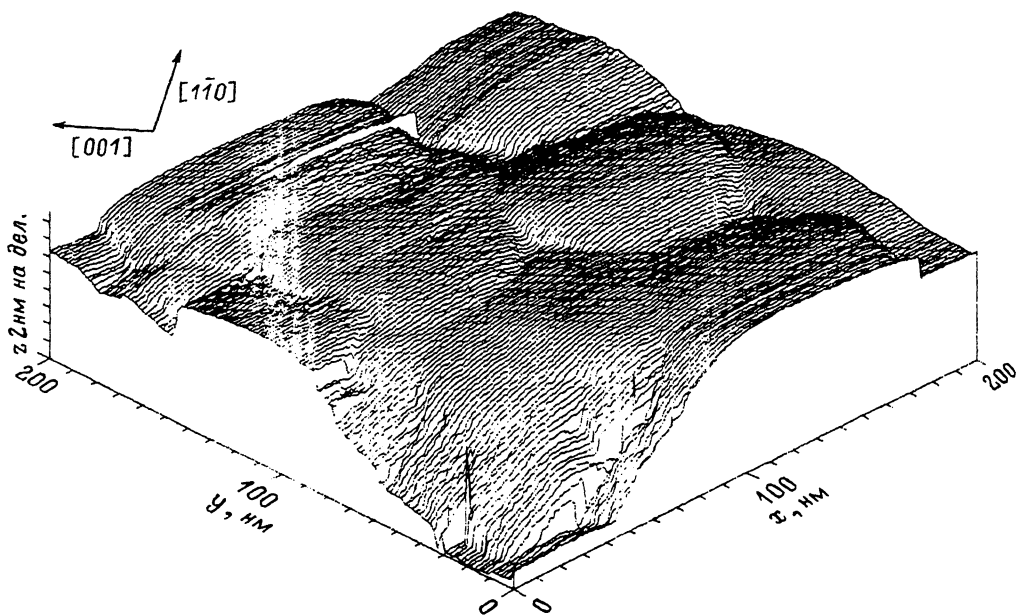


Рис. 3. СТМ-изображение участка пленки образца второго типа ( $I = 1.0$  нА,  $U = 150$  мВ).

можно считать, что золото в первый момент осаждается в тех местах, где окисел успел протравиться, а потом разрастается на всей оставшейся поверхности. Это приводит к хаотичному расположению зародышей золота и образованию поликристаллической или аморфной пленки.

Таким образом, исследования позволили обнаружить существенную аналогию роста золота при химическом осаждении на свежий скол арсенида галлия с изученным ранее ростом золота на сколе в СВВ [2]. В обоих случаях при малых покрытиях наблюдается отчетливо выраженная ориентация кластеров золота, указывающая на то, что механизм роста близок к эпитаксиальному. Обнаружение такой ориентации на поверхности золота, химически осажденного в водном растворе  $\text{HAuCl}_4$ , также говорит о том, что скорость роста покрытия значительно превосходит скорость окисления поверхности арсенида галлия.

В заключение авторы выражают признательность Л.Н. Болотову за обсуждение и помощь при обработке результатов, а также Л.Ф. Иванцову за изготовление электронных блоков СТМ.

#### Список литературы

- [1] Liliental-Weber Z., Gronskey R., Washburn J., Newman N., Spicer W.E., Weber E.R. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. V. 4. N 4. P. 912.
- [2] Feenstra R.M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1989. V. 7. N 4. P. 925.
- [3] Trafas B.M., Yang Y.-N., Siefert R.L., Weaver J.H. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 14107.
- [4] Гольдберг Ю.А., Поссе Е.А., Царенков Б.В. // ФТП. 1975. Т. 9. № 2. С. 513.
- [5] Гольдберг Ю.А., Львова Т.В., Царенков Б.В. // ПТЭ. 1976. № 4. С. 212.

- [6] Чернов А.А., Геваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. // Современная кристаллография / Под. ред. Б.К. Ванштейна. М.: Наука, 1980. Т. 3.
- [7] Möller R., Coenen R., Koslowski B., Rauscher M. // Surf. Sci. 1989. V. 217. P. 289.
- [8] Ingrey S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1992. V. 10. N 4. P. 829.

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

Поступило в Редакцию  
25 декабря 1992 г.

