

## Механизм нанooksидирования $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As с помощью атомно-силового микроскопа

© Д.В. Соколов

Институт аналитического приборостроения РАН,  
198103 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dmitri.sokolov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 24 января 2001 г.)

Показана окисная природа образования линий при АСМ модификации слоя InGaAs на InP с согласованным параметром решетки. Рассмотрены различные модели механизма АСМ нанooksидирования InGaAs. Традиционная модель Кабрера–Мотта с наведенным пространственным зарядом внутри оксида предложена в качестве базовой модели АСМ нанooksидирования.

### Введение

В целях оптимального использования процессов локального оксидирования зондами сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) для производства электронных приборов с характерными размерами элементов в десятки нанометров необходимо понимать механизмы и кинетику процессов локального оксидирования. Знание механизмов и кинетики локального образования оксидов должно привести к надежному контролю требуемых характеристик приборов.

Во многих известных работах по СЗМ оксидированию наблюдалась зависимость геометрических параметров формируемых структур от напряжения зонда СЗМ, что свидетельствует о влиянии электрического поля на процесс [1–3]. Большее напряжение вызывает увеличение высоты и ширины оксидных линий благодаря процессам усиленной анодизации или ионной диффузии.

За формирование рисунка на поверхности подложки с помощью зонда СЗМ ответствен ряд механизмов. Механизмы формирования наноструктур зависят от полярности приложенного напряжения и условий среды, при которых проходила модификация поверхности. Как было показано для кремния, модификация поверхности с помощью СЗМ может проходить по двум моделям. Одна модель базируется на гипотезе оксидирования пятна контакта зонда с поверхностью, ускоренного под воздействием электрического поля в присутствии кислорода [4,5]. В этом случае зонд находится под положительным потенциалом. Другая модель — анодизация поверхности, вызванная отрицательно заряженным зондом в случае, когда поверхность образца покрыта тонкой пленкой воды [6]. Анодное оксидирование полупроводников может происходить или в атмосфере плазмы кислорода [7], или в растворе электролита [8,9].

К настоящему времени в работах по локальному оксидированию с отрицательно заряженным зондом указывалось на предположительное существование двух механизмов, участвующих в процессе и работающих параллельно, что ведет к локализованному процессу оксидирования: анодизации через тонкую пленку воды, адсорбированной на поверхности подложки [10]; усиленного

электрическим полем оксидирования, которое помогает ионизированным молекулам воды диффундировать через существующий оксид [3].

Попытки [11] объяснить зондовое оксидирование в терминах модели полевого оксидирования Кабрера–Мотта [12] окончились неудачей из-за несоответствия скорости роста оксида теоретической при анодизации. В то же время модель Кабрера–Мотта — лучшая из известных моделей, применимая для локального оксидирования, и несоответствие в скорости роста оксида может быть интерпретировано как отклонение от идеального оксидирования под воздействием каких-либо дополнительных факторов. Такими дополнительными факторами могут служить механические напряжения, возникающие в слое оксида из-за большой разницы объемов кремния и оксида кремния [1]; наведение положительного заряда при оксидировании непосредственно под площадкой локального приложения потенциала или изменение напряженности поля при изменении формы и проводимости вершины зонда из-за текучести проводящих покрытий или оксидирования проводящего материала зонда.

Сравнительные эксперименты по влиянию полярности зонда на процесс локального образования оксидов кремния [4] и хрома [13] показали, что большая высота оксидных образований наблюдалась при отрицательной полярности зонда СЗМ. Этот факт явился решающим при выборе полярности зонда при локальном оксидировании для формирования оксидов высотой более 5 nm, что является необходимым для непосредственного формирования барьеров туннелирования в квантовых приборах.

Факт необходимости водной пленки для локального оксидирования был продемонстрирован [14] в качестве подтверждения аналогичности процессов локального оксидирования и электрохимической анодизации. Оптимизация влажности воздуха для формирования оксидных образований высотой более 5 nm была проведена в работе [15].

Одним из важных показателей скорости роста оксидов является норма роста оксида, или удельное увеличение толщины оксидной пленки на каждый дополнительный вольт напряжения. Норма роста является известной для ряда модифицируемых материалов из анодизации

на макроуровне и может служить одним из критериев близости процессов на наноуровне хорошо изученным процессам макроокисления.

## Эксперимент

В данном исследовании в качестве подложки была использована полуизолирующая подложка InP со слоем  $n$ -типа  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ( $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), выращенного методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Подготовка поверхности образца и экспериментальная установка, примененная в эксперименте, описана в работе [15].

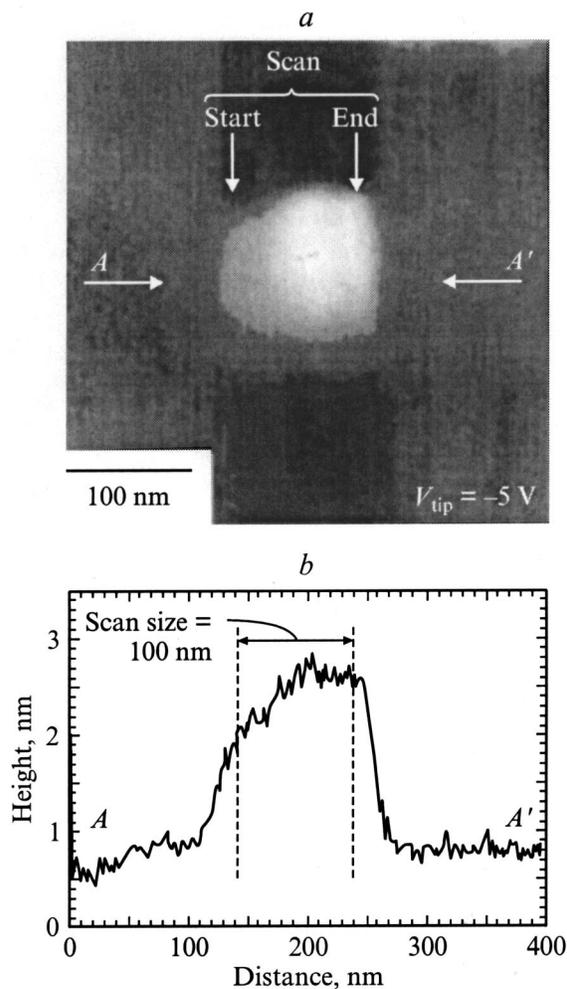
Сначала была проверена возможность окисления поверхности  $n\text{-InGaAs}$  при приложении к зонду потенциала  $V_{\text{tip}} = -5 \text{ V}$  при сканировании квадратного участка поверхности площадью  $100 \times 100 \text{ nm}$ . Частота сканирования и расстояние между соседними линиями сканирования составили  $4.3 \text{ Hz}$  и  $1 \text{ nm}$  соответственно. После формирования оксидных точек и линий при различных условиях были исследованы характеристики АСМ окисления. Для формирования оксидных точек к зонду было приложено отрицательное напряжение от  $1$  до  $10 \text{ V}$  при фиксированном положении зонда на время окисления  $t_{\text{ox}} = 60 \text{ s}$ . При формировании оксидных линий зонд сканировал участок поверхности длиной  $0.2\text{--}2 \mu\text{m}$  с приложением отрицательного потенциала  $V_{\text{tip}}$  в диапазоне  $5\text{--}30 \text{ V}$ . Скорость сканирования зонда составила  $10\text{--}260 \text{ nm/s}$ . Характеризация полученных структур была произведена немедленно после формирования структур по изображениям, снятым при помощи зондов, использовавшихся при окислении. Также была исследована возможность переноса оксидного рисунка в глубь слоя InGaAs при травлении образца в растворе HF.

Для проверки основных зависимостей формирования оксида InGaAs при локальном АСМ окислении был проведен эксперимент по макроокислению того же образца InGaAs в гликоль-водном растворе для анодизации (АГВ) на основе винной кислоты. Установка и раствор для анодизации соответствуют описанным в работе [16]. Прозрачная стеклянная пробирка была заполнена раствором АГВ, и положительное по отношению к Pt электроду напряжение в диапазоне  $15\text{--}30 \text{ V}$  было приложено к образцу. Образец был освещен лампой накаливания до насыщения поверхности полупроводника носителями заряда.

Раствор АГВ был приготовлен в соответствии с описанным ниже. Исходя из предположения о нейтральной кислотности тонкой пленки воды, покрывающей образец, 3%-ный водный раствор винной кислоты ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) был нейтрализован гидроокисью аммония для обеспечения  $\text{pH} = 6$ . Полученный раствор был затем смешан с пропилен гликолем из расчета отношения объемов смеси гликоля и воды  $1:2$ .

## Результаты и дискуссия

1) Результаты по АСМ окислению и травлению. На рис. 1, *a* представлено АСМ изображение оксидного образования, сформированного приложением к зонду негативного напряжения  $5 \text{ V}$  при сканировании площадки  $100 \times 100 \text{ nm}$ . Разрез вдоль линии  $A\text{--}A'$  представлен на рис. 1, *b*. Как показано на рис. 1, *a*, медленное сканирование производилось слева направо, в направлении стрелок. Размер оксидного образования превышает размер отсканированной площадки. Базовая длина образования приблизительно на  $60 \text{ nm}$  больше длины сканирования. Вдобавок к тому форма образования не прямоугольная, как предполагалось получить при сканировании прямоугольного участка поверхности, а пятиугольная, как показано на рис. 1, *a*. Более того, высота оксидного образования не постоянная, а постепенно возрастающая на первой половине сканирования. Вторая половина участка сканирования имеет постоянную высоту около  $1.8 \text{ nm}$ .

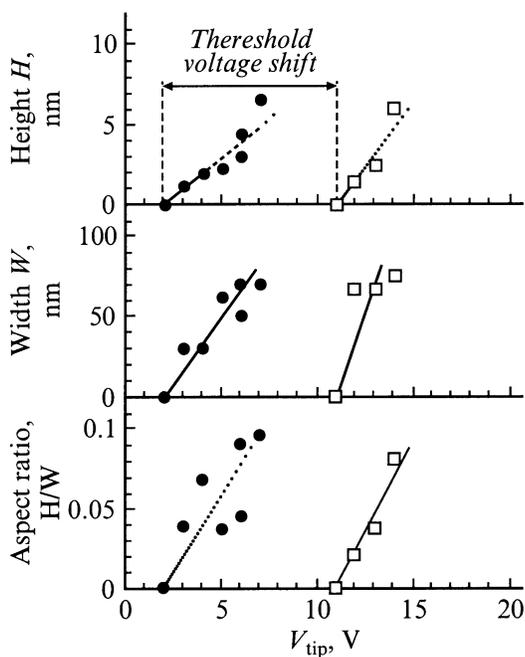


**Рис. 1.** АСМ изображение островка оксида, сформированного сканированием площади  $100 \times 100 \text{ nm}$  (*a*) и поперечное сечение оксидного образования вдоль направления медленного сканирования при модификации поверхности вдоль линии  $A\text{--}A'$  (*b*).

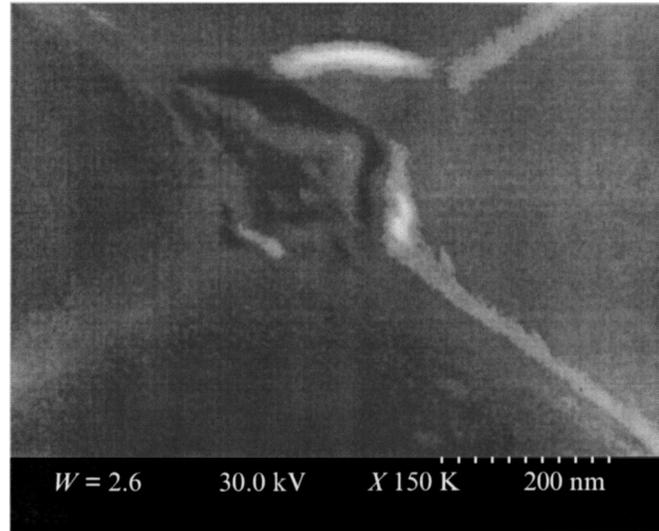
Разброс порогового значения напряжения в диапазоне 2–11 В, полученный для оксидирования в контактном режиме в данном эксперименте (рис. 2), находится в соответствии с данными, полученными по АСМ оксидированию близкого к InGaAs по составляющим компонентам системы материалов GaAs (5–10 В) [17,18]. Существование подобного разброса значения порогового напряжения может быть объяснено еще одним значимым фактором оксидирования, а именно состоянием острия иглы зонда АСМ в ходе процесса оксидирования. Как показывает опыт локального оксидирования, меньшее значение порогового напряжения (около 2 В) соответствует начальной стадии работы иглы. Затем, по прошествии нескольких десятков циклов формирования точек и снятия их изображений, пороговое значение напряжения формирования окисных образований смещается до 10 В и выше. Снятие слоя проводящего материала после продолжительного процесса оксидирования подтверждено наблюдением вершины иглы зонда АСМ в сканирующем электронном микроскопе, как показано на рис. 3.

На рис. 4, а показаны 4 линии, сформированные 15-кратным сканированием линейной области поверхности с фиксированной частотой сканирования. Отрицательное напряжение на зонде при оксидировании всех линий составило 5 В. Длина сканирования  $L$  составила 200, 500 нм, 1 и 2  $\mu\text{m}$  слева направо соответственно. Уменьшение длины сканирования при фиксированной частоте эквивалентно увеличению времени экспонирования элементарного участка поверхности. Высота и ширина окисных линий увеличивается с уменьшением рабочей длины сканирования, как показано на рис. 4, б, с.

Несмотря на относительно большие флуктуации высоты окисных точек, окисные линии показали прак-



**Рис. 2.** Зависимость высоты, ширины и геометрического фактора точек, полученных в контактном режиме.



**Рис. 3.** СЭМ изображение торца иглы зонда АСМ с Au покрытием 30 нм после работы в контактном режиме. На пересечении граней пирамиды иглы наблюдается снятие проводящего покрытия.

тически постоянные высоту и ширину по всей длине сканирования. Незначительное изменение высоты линий произошло из-за флуктуации высоты базовой поверхности.

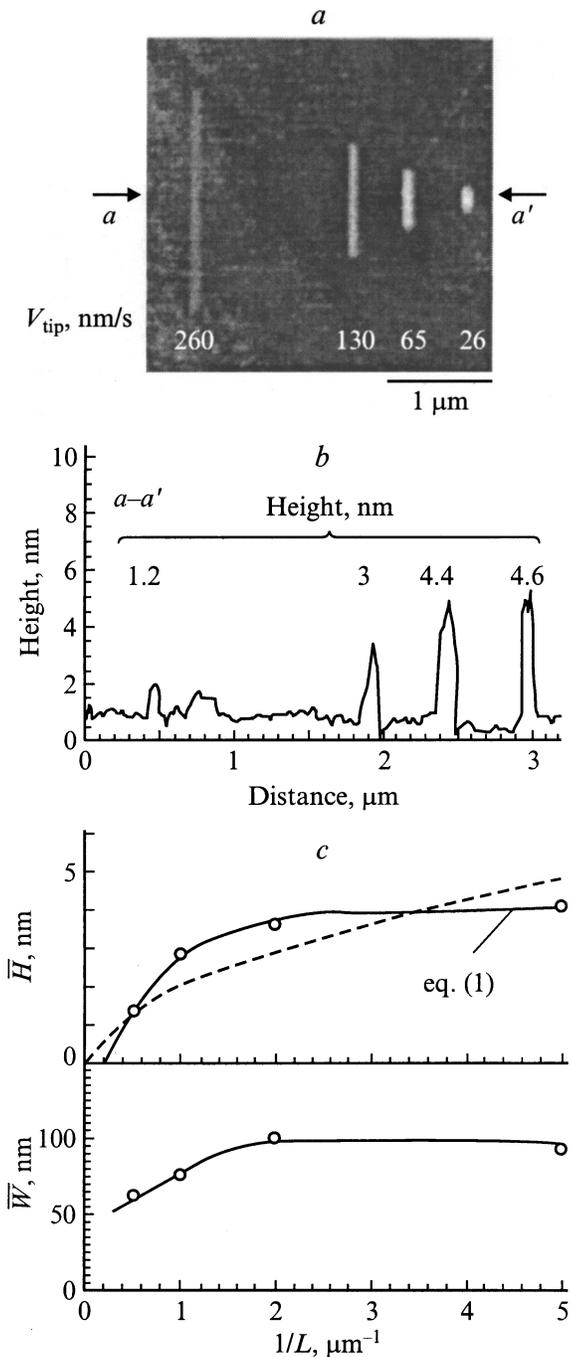
Уменьшение флуктуации высоты линий по сравнению с высотой точек может быть объяснено следующим образом. В силу малости размеров оксидируемых поверхностей и предполагаемой неоднородности свойств поверхностей на наноуровне время пассивации в каждой точке поверхности разная. В то же время с началом оксидирования в одной из точек сканирования зонда формируется покрытый оксидом участок латеральным размером в несколько десятков нанометров, что определяется геометрией зонда. Таким образом, с прохождением зонда вдоль начального оксидированного участка дальнейшее формирование оксида в каждой последующей точке траектории зонда происходит с большей вероятностью. Подобное облегчение формирования оксида на предварительно оксидированной поверхности также имело место при анодизации GaAs [16].

Усредненная высота и ширина каждой линии отображены как функция от обратной величины длины сканирования ( $1/L$ ) на рис. 4, с. Так как одинаковая частота сканирования 0.13 Гц и количество проходов зонда, равное 15, были использованы для формирования этих линий, обратная величина от длины сканирования  $1/L$  дает относительное время оксидирования на единицу длины. Как показано на рис. 4, с, при малых  $1/L$  высота растет быстро и потом выходит в насыщение при значении 4 нм при  $1/L = 5 \mu\text{m}^{-1}$ . Было найдено, что такое поведение может быть хорошо представлено следующим выражением с положительным смещением по горизонтальной оси:

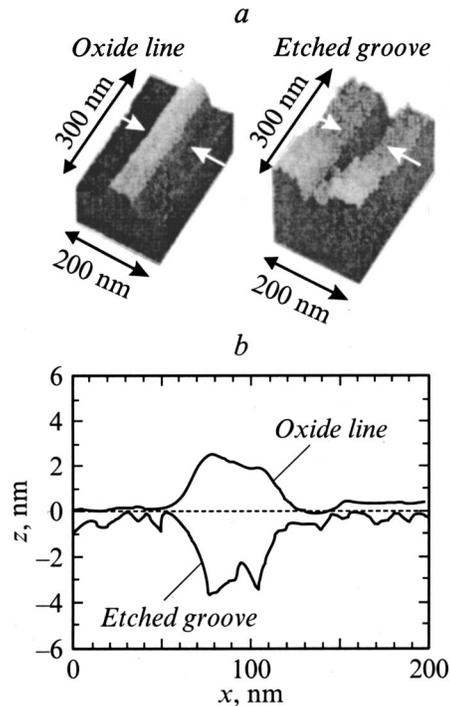
$$H = 4 \text{ (nm)} \times \left[ 1 - \exp\left\{-(1/L - 0.2)/0.8\right\} \right]. \quad (1)$$

Ширина оксидной линии также показала похожее насыщение с более пологим возрастанием в начале. Минимальная ширина оксидной линии в 65 nm была достигнута при  $L = 2 \mu\text{m}$ .

Оксид, сформированный АСМ оксидированием на поверхности  $n\text{-InGaAs}$ , был легко стравлен погружением образца в раствор HF на 10 s. На рис. 5, *a* представлены АСМ изображения оксидной линии, сформированной при отрицательном напряжении зонда 20 V, и соответ-



**Рис. 4.** АСМ изображение оксидных линий, полученных многократным сканированием (*a*), поперечное сечение линий (*b*) и высота и ширина оксидных линий как функция  $1/L$  (*c*).



**Рис. 5.** АСМ изображения оксидной линии, сформированной в темноте и соответствующей ей вытравленной канавки, (*a*) и совмещенные поперечные сечения оксидной линии и канавки (*b*).

ствующая ей вытравленная канавка. Поперечные разрезы линии и канавки показаны на рис. 5, *b*. Как видно, ширина оксидной линии меньше ширины вытравленной канавки, тогда как глубина канавки приблизительно в 1.5 раз больше, чем высота оксидной линии. Из полученного соотношения высоты оксида и глубины канавки было определено, что соотношение объемов между изначальным материалом InGaAs и сформированным оксидом составляет приблизительно 3:5. Данных по увеличению объема материала при оксидировании InGaAs в публикациях других авторов обнаружено не было. Тем не менее было обнаружено полное или почти полное совпадение данных по увеличению объема материала при АСМ оксидировании GaAs [17–19] и AlGaAs [20], так же как для макроскопического анодного оксидирования GaAs [16]. Уменьшение ширины линий после травления говорит о высокой селективности травителя и является косвенным подтверждением окисной природы образований на InGaAs, полученных при АСМ модификации.

2) Обсуждение механизма оксидирования. Большинство представленных результатов АСМ нанооксидирования  $n\text{-InGaAs}$  может быть объяснено традиционной теорией анодного оксидирования, основанного на модели Кабрера–Мотта. В соответствии с данной моделью толщина анодного оксида возрастает со временем в соответствии со следующим выражением [16]:

$$x = x_{\infty} \left\{ 1 - \exp[-(t - t_p)/\tau] \right\}. \quad (2)$$

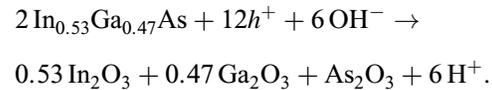
Здесь  $x_\infty$ ,  $t_p$  и  $\tau$  — конечная толщина слоя оксида в стационарном состоянии, время пассивации и постоянная времени процесса анодизации. Известно, что  $x_\infty$  возрастает линейно с ростом приложенного напряжения и не зависит от интенсивности облучения светом. Время пассивации  $t_p$  — это время, необходимое для так называемого перехода из активного в пассивное состояние. Переход происходит следующим образом: в начальной стадии анодизации происходит активное растворение продуктов анодизации. По прошествии определенного времени  $t_p$  происходит супернасыщение электролита продуктами реакции в непосредственной близости к поверхности, что является начальным условием пассивного оксидирования.

Изначально медленная скорость оксидирования пятиугольного оксидного образования, показанного на рис. 1, *b*, как и наличие позитивного смещения по горизонтальной оси на рис. 3, *a*, может быть объяснено существованием времени пассивации поверхности.

Линейная зависимость между высотой оксидных точек и приложенного к зонду напряжения, как показано на рис. 2, *a*, как и зависимость  $H-1/L$  для оксидных линий, показанная на рис. 4, *c*, хорошо согласуется с этой моделью. Похожие линейные  $H-V$  зависимости обычно наблюдались для АСМ оксидирования и в работах других авторов. С другой стороны, как отмечено в предыдущих статьях, оксидные линии были сформированы с различными скоростями сканирования  $v$  и наблюдались различные  $H-v$  зависимости:  $H \propto -\log(v)$ ,  $1/H \propto \log(v)$  и  $H \propto v^{-1/4}$  [17,21,11]. Эти зависимости записаны как  $H \propto \log(1/L)$ ,  $1/H \propto -\log(1/L)$  и  $H \propto (1/L)^{1/4}$  в стиле выражения (1) в силу того, что скорость сканирования пропорциональна длине сканирования в наших экспериментах. В указанных работах отклонение от стандартной модели Кабрера–Мотта было объяснено в терминах присутствия механического напряжения внутри полупроводникового оксида. Однако в данном исследовании данные, представленные на рис. 4, не могут быть описаны этими выражениями, но достаточно хорошо описываются традиционным выражением.

Еще одно обнаруженное отклонение от традиционной теории — различные нормы роста оксида для представленных оксидных точек и линий. Максимальные высоты оксида точек (рис. 2) и линий (рис. 4) составили соответственно 3 и 4.5 nm при фиксированном значении  $V_{tip} = -5V$ . Принимая во внимание то, что общая толщина слоя оксида составляет 2.5 от высоты оксидных образований, приведенные данные по высотам оксидных точек и линий соответствуют норме роста оксида примерно 2.5 и 3.7 nm/V для каждого вида образований соответственно. Согласно указанной выше модели, норма роста должна быть одинакова для обоих случаев, так как норма роста оксида ограничена только диффузией ионов в глубь оксида, вызванной электрическим полем. Поэтому ожидается существование определенного механизма, уменьшающего напряженность электрического поля внутри оксидной точки. Одним из возможных объяснений

может быть рост концентрации ионов  $H^+$  внутри оксидного слоя в ходе процесса оксидирования, как было сообщено ранее [22]. Под действием положительного напряжения в течение формирования оксидных точек на поверхности раздела InGaAs и оксида происходит генерация ионов  $H^+$  в соответствии с реакцией

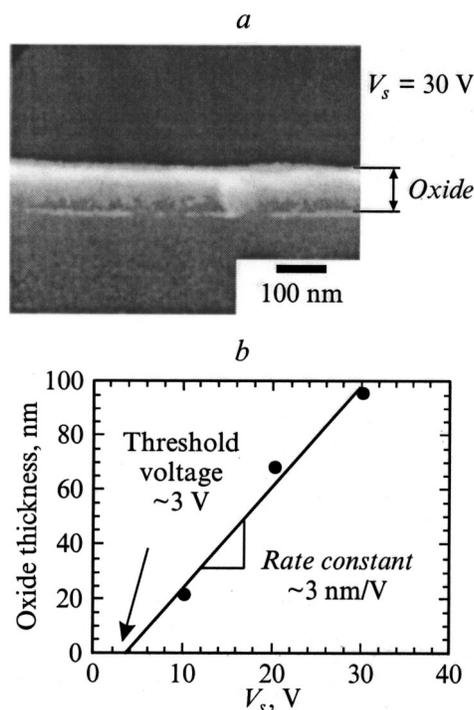


По истечении определенного времени концентрация  $H^+$  в оксиде возрастает. Уменьшение напряженности электрического поля внутри оксидного слоя, вызванное экранирующим эффектом ионов  $H^+$ , может являться причиной уменьшения результирующей нормы оксидирования.

Необходимо заметить, что оксидные линии в этом исследовании были сформированы 15-кратным сканированием с частотой 0.13 Hz, что эквивалентно применению серии импульсов напряжения к каждому элементарному участку оксидной линии. В подобной ситуации ионы  $H^+$ , сформированные в момент подачи импульса напряжения на текущий элементарный участок линии, диффундируют из оксидного слоя в течение фазы ”выключения напряжения”. Диффузия ионов  $H^+$  в глубь полупроводника ведет к уменьшению концентрации ионов  $H^+$ , что обеспечивает продолжительное оксидирование с высокой скоростью оксидации. В этом случае рост оксида может продолжаться до тех пор, пока высота оксида не достигнет значения, определенного приложенным напряжением, приводя к формированию оксидной линии с большей высотой и меньшей дисперсией размеров по сравнению с оксидными точками.

Еще большая норма оксидирования, около 3.9 nm/V, была отмечена при оксидировании в полуконтактном режиме, где зонд был приведен в колебание с частотой около 180 kHz. Предположительно, колебания зонда с приложенным постоянным потенциалом относительно поверхности привели к амплитудной модуляции напряженности электрического поля в зоне модификации, что и привело к увеличению нормы роста в соответствии с механизмом формирования оксида при многократном сканировании линий. По всей видимости, логичным было бы предположить существование зависимости нормы оксидирования InGaAs от частоты приложенного к зонду напряжения. Подобное увеличение нормы роста оксидных точек при приложении к зонду переменного напряжения было описано при АСМ оксидировании Ti и Si [22,23].

3) **Макрооксидирование в растворе АГВ при освещении образца.** Толщина оксидного слоя InGaAs, полученного при макрооксидировании в АГВ, была определена измерением изображения поперечного скола образца, полученного на сканирующем электронном микроскопе. СЭМ изображение одного из сколов образца, оксидированного при напряжении 30 V и начальной плотности тока 1 mA/cm<sup>2</sup>, представлено



**Рис. 6.** СЭМ изображение слоя оксида InGaAs, сформированного в растворе АГВ, (а) и зависимость толщины слоя оксида InGaAs от потенциала поверхности InGaAs (b).

на рис. 6, а. Зависимость толщины оксидного слоя от приложенного напряжения (рис. 6, б) показала существование порогового напряжения оксидирования около 2.5 V и норму оксидирования около 3 nm/V, что приближается к норме оксидирования GaAs [16].

Близость значений порогового напряжения и нормы оксидирования при макро- и АСМ оксидировании в контактном режиме при малом износе вершины иглы зонда подтверждает тождественность механизмов этих двух процессов.

## Выводы

1. Данное АСМ анодирование объяснено комбинацией традиционной модели Кабрера–Мотта и введенного пространственного заряда в оксиде в процессе оксидирования.

2. Смещение порогового напряжения АСМ оксидирования в область большего напряжения вызвано износом проводящего покрытия зонда.

3. Норма роста оксида возрастает при увеличении частоты приложенного к зонду напряжения.

4. Близость значений порогового напряжения и нормы оксидирования при макро- и АСМ оксидировании в контактном режиме подтверждают тождественность механизмов этих двух процессов.

## Список литературы

- [1] Avouris P.H., Hertel T., Martel R. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 285–287.
- [2] Jorgensen P.J. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 874–877.
- [3] Ejiri Y., Yasutake M., Hattori T. // Solid State Devices and Materials. Intern. Conf. 1993. P. 606–608.
- [4] Dagata J.A., Schneir J., Harary H.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. P. 2001–2003.
- [5] Dagata J.A., Schneir J., Harary H.H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1991. Vol. B9. P. 1384–1388.
- [6] Sugimura H., Kitamura N., Masuhara H. // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 1994. Vol. 33. P. L143–L145.
- [7] Ligenza J.R. // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. P. 2703–2707.
- [8] Palik E.D., Glembocki O.J., Heard J., Jr. // J. Electron. Chem. Soc. 1987. Vol. 134. P. 404–409.
- [9] Glembocki O.J., Stelkbush R.E. // J. Electron. Chem. Soc. 1985. Vol. 132. P. 145–150.
- [10] Sugimura H., Uchida T., Kitamura N. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. N 2. P. L553–L555.
- [11] Teuschler T., Mahr K., Miyazaki S. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 3144–3146.
- [12] Cabrera N., Mott N.F. // Rep. Prog. Phys. 1949. Vol. 12. P. 163–184.
- [13] Wang D., Tsau L., Wang K.L. et al. // Appl. Phys. Lett. (USA) 1995. Vol. 67. N 9. P. 1295–1297.
- [14] Sugimura H., Uchida T., Kitamura N. et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 4352–4357.
- [15] Соколов Д.В. // Научное приборостроение. 2001. Т. 11. № 1. С. 15–21.
- [16] Hasegawa H., Hartnagel H.L. // J. Electrochem. Soc. (USA) 1976. Vol. 123. N 5. P. 713–723.
- [17] Okada Y., Amano S., Kawabe M. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. N 4. P. 1844–1847.
- [18] Matsuzaki Y., Yuasa K., Shirakashi J. et al. // J. Crystal Growth. 1999. Vol. 201/202. P. 656–659.
- [19] Ishii M., Matsumoto K. // Ext. Abs. Intern. Conf. Solid State Dev. and Mater. 1995. P. 953–955.
- [20] Held R., Vancura T., Heinzl T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. N 2. P. 262–264.
- [21] Stievenard D., Fontaine P.A., Dubois E. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 3272–3274.
- [22] Dagata J.A., Inoue T., Itoh J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. N 2. P. 271–273.
- [23] Matsumoto K., Gotoh Y., Maeda T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. N 18. P. 477–479.