

Przygotowanie preparatów dla celów prześwietleniowej mikroskopii elektronowej z warstw heteroepitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ i z monokryształów InP

1. WSTĘP

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie metod i sposobów przygotowywania preparatów z warstw heteroepitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ i z monokryształów InP do badań w prześwietleniowym mikroskopie elektronowym (TEM), w świetle przechodzącym. Badania w świetle przechodzącym w TEM można przeprowadzać stosując technikę replik lub technikę cienkich folii. Technika replik ogranicza możliwości badawcze wyłącznie do powierzchni badanych materiałów i to w dodatku do jej geometrycznej konfiguracji. Technika cienkich folii natomiast pozwala na znacznie szersze możliwości badawcze a m.in. na obserwowanie poszczególnych defektów sieci krystalicznej, obserwowanie zjawisk zachodzących w objętości materiału, związanych ze strukturą defektów sieci oraz w pewnych szczególnych przypadkach (gdy stała sieci jest nieco większa lub równa zdolności rozdzielczej mikroskopu) obserwowanie płaszczyzn kryształów.

Podstawowym warunkiem zastosowania techniki cienkich folii jest uzyskanie odpowiednio dużych obszarów w próbce, przeświecalnych dla elektronów. Ze względu na to, że elektrony są bardzo silnie rozpraszane przez materię (przez potencjał elektrostatyczny jąder i elektronów atomów) próbki przezroczyste dla elektronów muszą być bardzo cienkie (rzędu kilku tysięcy Å). W związku z tym zasadniczym problemem jest przygotowanie do badań w TEM preparatów o odpowiedniej grubości.

2. UWAGI METODYCZNE

Przy przygotowywaniu próbek z materiałów półprzewodnikowych (takich jak $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$, InP) do badań w wiązce przechodzącej w TEM musimy brać pod uwagę dwie cechy charakterystyczne tych materiałów:

- kruchość materiałów o strukturze diamentu lub sfalerytu,
- dużą odporność w porównaniu z metalami.

Z pierwszej cechy **wynika wniosek**, że nie można najpierw ścieńczać materiału do grubości przezroczystej dla elektronów o energii 100+ +120 keV a następnie ze ścienionego materiału wycinać próbki do badania w mikroskopie. Należy najpierw wyciąć próbkę o wielkości odpowiedniej do rozmiarów uchwytu mikroskopowego, a następnie tak wyciętą próbkę poddać procesowi ścieniania.

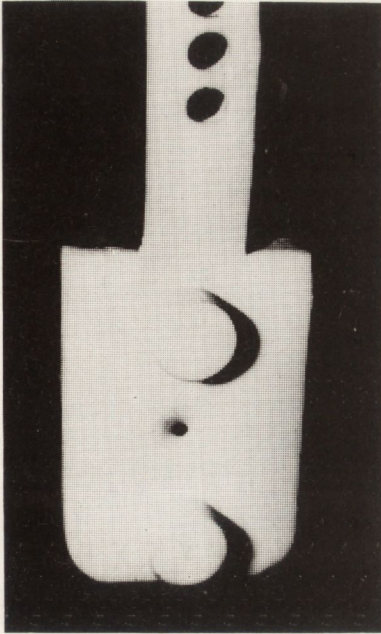
Druga cecha materiałów półprzewodnikowych eliminuje w przeważającej części przypadków metodę ścieniania elektrolitycznego a zmusza do zastosowania ścieniania chemicznego lub jonowego.

Ścienianie chemiczne, w przeciwieństwie do elektrolitycznego, jest procesem trudno kontrolowanym. Poza tym, w przypadku niektórych materiałów należy stosować podwyższone temperatury, co powoduje rozkład odczynnika ścieniającego a zatem zmianę warunków ścieniania od próbki do próbki.

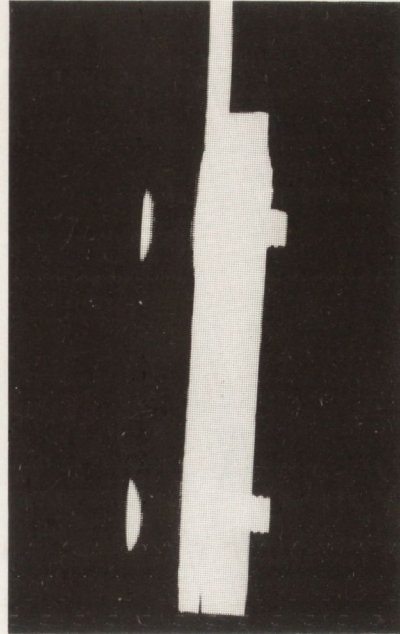
Ścienianie jonowe jest natomiast procesem znacznie bardziej czasochłonnym niż pozostałe metody.

Ze względu na zależność natężenia wiązek elektronowych od grubości próbek, próbki powinny mieć jak najbardziej gładkie i płaskie powierzchnie. W przeciwnym razie duża liczba konturów wygaszania równej grubości może uczynić obraz mikroskopowy nieczytelnym. W związku z tym ścienianie próbek musi być prowadzone za pomocą procesu polerowania a nie trawienia - dobrze wypolerowane powierzchnie powinny dawać metaliczny połysk. Ponadto osadzanie tlenków na próbkach czyni je bezużytecznymi do badań w TEM, w związku z tym musimy do każdego materiału dobrać roztwory polerujące tak, aby nie utleniały i nie dawały żadnych osadów na powierzchni próbki. Z tego samego względu istnieje konieczność płukania próbek po wyjęciu z roztworu polerującego.

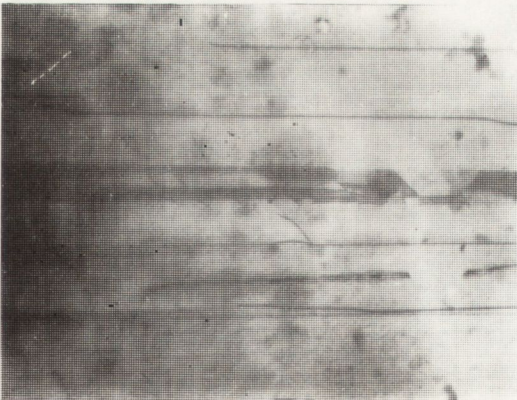
Ponieważ proces polerowania jest zapoczątkowywany od brzegów próbki umieszczonej w roztworze, brzegi próbki należy maskować tak, aby polerowanie było najintensywniejsze w środkowej części próbki. Poza tym zamaskowane brzegi pozostają po polerowaniu



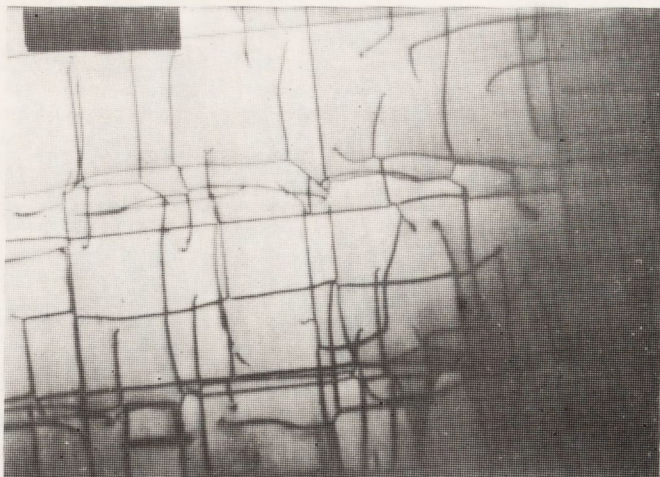
Rys. 1. Uchwyt teflonowy do scieniania chemicznego. Widok z przodu



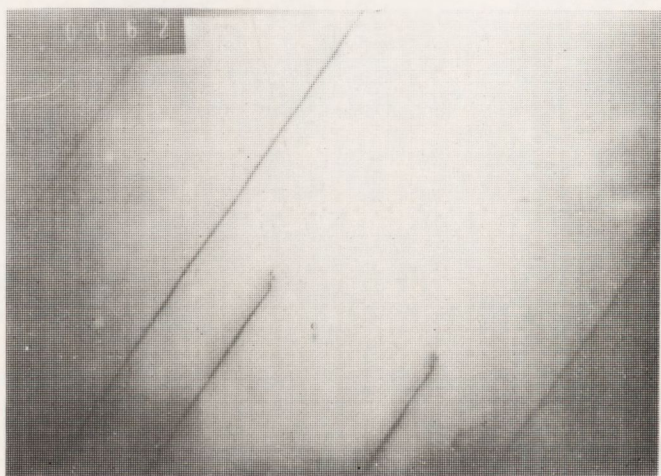
Rys. 2. Uchwyt teflonowy do scieniania chemicznego. Widok z boku



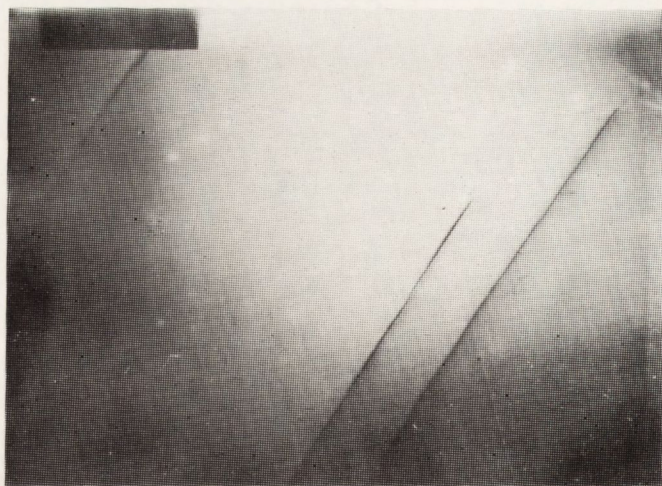
Rys. 3. Obraz preparatu scienionego chemicznie prostopadle do powierzchni; widoczne dyslokacje i błędy ułożenia



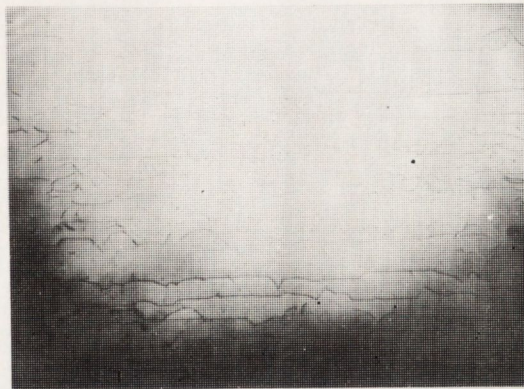
Rys. 4. Międzypowierzchnia podłoże-warstwa; widoczna sieć dyslokacji niedopasowania



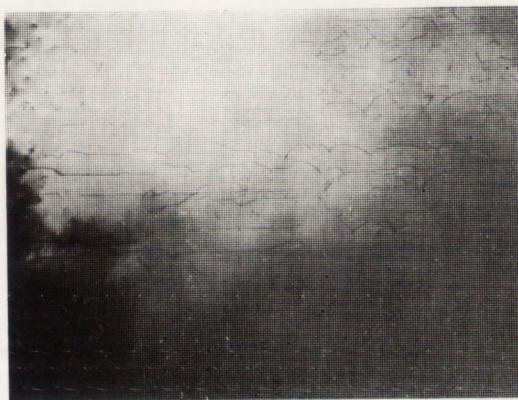
Rys. 5. Obszar w pobliżu podłoża; widoczne dyslokacje niedopasowania



Rys. 6. Obszar w pobliżu podłoża; widoczne dyslokacje niedopasowania



Rys. 7. Przekrój poprzeczny przez warstwę; widoczne dwa układy dyslokacji niedopasowania



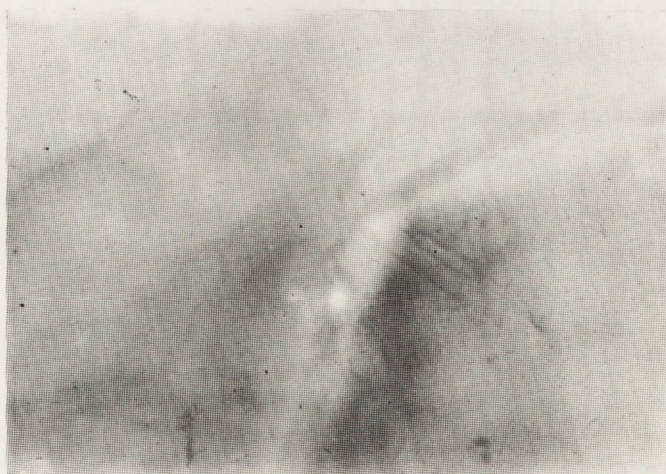
Rys. 8. Przekrój poprzeczny przez warstwę; widoczne dyslokacje niedopasowania



Rys. 9. Obraz preparatu ścienionego chemicznie; widoczne kontury wygaszania



Rys. 10. Obraz preparatu scienionego chemicznie; widoczne dyslokacje



Rys. 11. Obraz preparatu scienionego chemicznie; widoczne dyslokacje

grubsze niż część niezamaskowana, co zapewnia dobre umocowanie próbki w uchwycie mikroskopowym.

3. TECHNIKA EKSPERYMENTALNA

A). Przygotowywanie preparatów z $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$

Badane warstwy heteroepitaksjalne $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ były produkowane w Zakładzie Związków Półprzewodnikowych ITME. Przed dostarczeniem ich do Zakładu Badań Strukturalnych płytki z tych warstw polerowano w sposób mechaniczno-chemiczny od strony podłoża do grubości około 200 μm (przy większych grubościach bardzo trudno jest uzyskać dobre preparaty do TEM). Następnie wycinano z płytek, za pomocą drążarki ultradźwiękowej ze specjalną głowicą, krążki o średnicy około 3 mm lub po zarysowaniu płytek nożem widiowym łamano je na odpowiedniej wielkości próbki. Ze względu na to że materiał ten jest trudno odkształcalny plastycznie (kruchy), procedura tego typu nie wносиła dodatkowych dyslokacji do materiału. Tak otrzymane próbki umieszczano w specjalnym uchwycie teflonowym, służącym do maskowania brzegów i ewentualnie jednej ze stron próbki. Uchwyt teflonowy (rys. 1 i 2) składał się z dwóch prostopadłościennych okładek z centralnie umieszczonym otworkiem o średnicy ok. 2 mm w jednej z nich lub w obydwóch. Pomiędzy okładki wkładano centralnie próbkę badanego materiału i skręcano śrubami teflonowymi. W niektórych przypadkach docisk teflonu do próbek nie był dość skuteczny, gdyż dopuszczał do zwilżania maskowanej części odczynnikami chemicznymi. W celu uniknięcia tego efektu szczelinę między okładkami wypełniano lakierem HSL.

Niezwykle istotnym etapem przygotowania próbek było dobranie odpowiedniego odczynnika polerującego. Po wielokrotnych doświadczeniach, spośród szeregu czynników najlepszymi do polerowania $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ okazały się:

- a) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ w stosunku 5:1:1, w temperaturze pokojowej,
- b) $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ w stosunku 1:1, w temperaturze pokojowej,
- c) $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ w stosunku 6:4:2:5, w temp. 313+333 K (40+60°C),
- d) zmodyfikowana woda królewska, w temp. 308+313 K (35+40°C).

Najczęściej używano odczynnika d).

Polerowanie prowadzono w ten sposób, że uchwyt zanurzano w zlewie z mieszaniną kwasów. Ponieważ w czasie polerowania przy powierzchni próbek wydzielaty się banieczki gazu, które zakłócały proces polerowania, usuwano je przez umieszczenie naczynia z odczynnikiem i próbką na mieszadle magnetycznym.

Prędkość ruchu wirowego odczynnika można było regulować i dobrać takie warunki, przy których w czasie całego polerowania powierzchnia próbki była wolna od wydzielanych banieczek gazu. Podgrzewano odczynnik grzałką wmontowaną w obudowę mieszadła magnetycznego.

Polerowanie prowadzono aż do uzyskania perforacji, po czym próbkę wyjmowano z odczynnika i płukano w wodzie. Brzegi otworka po perforacji w większości przypadków stanowiły duże i przeświecalne dla elektronów powierzchnie. Gdy taka sytuacja nie zachodziła, próbkę poddawano procesowi ścieniania jonowego za pomocą bombardowania jonami Ar.

Ścieniarka jonowa była zaopatrzona w dwa działka umożliwiające dwustronne ścienianie, a uchwyt, w celu uzyskania jednorodności ścieniania obracał się podczas całego procesu. Istniała również możliwość pochylania preparatu względem padających wiązek, co pozwalało na regulację czasu przygotowywania preparatu (im większy kąt, tym szybsze ścienianie).

Opisana powyżej metoda ścieniania chemicznego lub w pewnych przypadkach kombinacja metody ścieniania chemicznego i jonowego pozwalała na uzyskiwanie obszarów na określonych głębokościach w próbce, nadających się do obserwacji w TEM. Rys. 3 przedstawia obraz preparatu ścienionego chemicznie, prostopadle do powierzchni próbki.

W celu otrzymania obszarów przeświecalnych z różnych głębokości w warstwie, pierwsze preparaty z każdej próbki ścieniano jednostronnie od strony podłoża. Znając całkowity czas polerowania oraz grubość warstwy o stałym i zmiennym składzie i całkowitą grubość warstwy oszacowywano czas przygotowywania preparatów z odpowiednich, określonych głębokości w warstwie. Rys. 4, 5, 6 przedstawiają obrazy preparatów po ścienianiu chemicznym prostopadle do powierzchni, uzyskane z różnych głębokości w warstwie. Na zdjęciach jest wyraźnie widoczna zmiana gęstości dyslokacji niedopasowania wraz z głębokością.

Opracowano również metodę przygotowywania preparatów z przekrojów poprzecznych warstwy. W tym celu z płytek wycinano paski o szerokości ok. 3 mm i szerokości ok. 20 mm, które następnie sklejało po obu stronach z paskami GaAs tak, że sumaryczna grubość sklezionej próbki wynosiła ok. 3 mm - wymiary te były uwarunkowane wymiarami uchwytu na próbki, stosowanego w mikroskopie elektronowym JEM-120 firmy JEOL.

Przygotowany w ten sposób materiał cięto na pile drutowej prostopadle do klejonych powierzchni. Tak otrzymane próbki mocowano w uchwycie i ścieniano za pomocą bombardowania jonami Ar. Ścienianie prowadzono przy 20° , następnie 10° , a w końcowej fazie 8° nachyleniu preparatu względem padających wiązek oraz przy napięciu 5 kV i prądzie jonowym 50+100 A. Rys. 7 i 8 pokazują obrazy przekrojów poprzecznych uzyskanych za pomocą ścieniania jonowego. Na rys. 8 widać, że począwszy od pewnej głębokości w warstwie gęstość dyslokacji maleje tak, że nie są one widoczne w polu wiązki elektronicznej.

B). Przygotowywanie preparatów z InP

Badane monokryształy InP były produkowane w Zakładzie Związków Półprzewodnikowych ITME. Do Zakładu Badań Strukturalnych dostarczano je w postaci płytek o grubości ok. 200 μm i średnicy ok. 3,5 cm. Płytki te łamano za pomocą noża widiowego na odpowiedniej wielkości próbki, a następnie ścieniano je chemicznie. Do maskowania brzegów próbek używano uchwytu teflonowego opisanego w punkcie A). W literaturze podano jako odczynnik polerujący InP 0,3% roztwór Br w alkoholu metylowym. Jednakże podczas przenoszenia próbki z odczynnika do wody, próbka pokrywała się nalotem, który utrudniał lub uniemożliwiał obserwację w mikroskopie elektronowym. Po kilku próbach zmodyfikowano odczynnik do 0,5% roztworu Br w metanolu i zamiast wody do płukania używano alkoholu metylowego. Efektem tej modyfikacji było usunięcie nalotu i otrzymanie gładkich i czystych powierzchni. Rys. 9 przedstawia obraz preparatu po ścienianiu chemicznym. Widoczne są kontury wygaszania, które świadczą o tym, że uzyskana powierzchnia nie jest wystarczająco płaska. Rys. 10, 11 przedstawiają również obrazy preparatów po ścienianiu chemicznym. Jakość uzyskanych powierzchni pozwala obserwować defekty struktury (dyslokacje).

4. WNIOSKI

Przygotowywanie próbek z warstw heteroepitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$ za pomocą ścieniania prostopadłe do powierzchni warstwy zostało opracowane w takim stopniu, że daje dobre rezultaty w około 80% przypadków, dzięki możliwości łączenia metody ścieniania chemicznego i jonowego.

Obiecująco wypadła również próba otrzymywania przekrojów poprzecznych z warstw epitaksjalnych $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$. Przekroje poprzeczne pozwalały na prześledzenie zmian rodzaju, gęstości i konfiguracji defektów wraz z głębokością w warstwie.

Istotną zaletą opisanej metody jest stosunkowo krótki czas przygotowywania próbek (ścienianie chemiczne 3-4 godz., ścienianie jonowe po perforacji 4-5 godz.).

Opisana wyżej metoda przygotowywania preparatów z monokryształów InP dała również zadowalające rezultaty, chociaż czas polerowania chemicznego był znacznie dłuższy niż w przypadku $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaAs}$. Uzyskane doświadczenia stanowiąc będą cenną pomoc w preparatyce innych związków półprzewodnikowych.

Autorzy składają podziękowanie mgr. J. Toruniowi za pomoc w realizacji koncepcji przekrojów poprzecznych oraz za poddanie tematu pracy.

(Tekst dostarczono 26.08.1982 r.)