

## СОСТАВ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА КРИСТАЛЛАХ InAs

**А.В. Артамонов<sup>1,@</sup>, инженер, В.П. Астахов<sup>1</sup>, главный специалист, И.Б. Варлашов<sup>2</sup>, зам. зав. кафедрой по научной работе, Н.И. Евстафьева<sup>1</sup>, начальник отдела, П.В. Митасов<sup>2</sup>, аспирант**

<sup>1</sup>ОАО «Швабе-Фотосистемы», Москва, 117545 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: art-bass@mail.ru

*Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследован элементный и химический состав анодных оксидных пленок (АОП) арсенида индия, полученных анодным окислением в гальваностатическом режиме при двух значениях плотности анодного тока ( $j$ ) в электролите, содержащем ионы фтора. Определены особенности процесса накопления атомов фтора при выращивании АОП и влияние значения  $j$  на этот процесс.*

**Ключевые слова:** арсенид индия, анодная оксидная пленка, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, фторид-ион, элементный состав.

## THE COMPOSITION OF ANODIC OXIDE FILMS ON InAs CRYSTALS

**A.V. Artamonov<sup>1,@</sup>, V.P. Astakhov<sup>1</sup>, I.B. Varlashov<sup>2</sup>, N.I. Evstaf'eva<sup>1</sup>, P.V. Mitasov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>JSC «Shvabe-Photosystems», Moscow, 117545 Russia

<sup>2</sup>National Research University «MEI», Moscow, 111250 Russia

@ Corresponding author e-mail: art-bass@mail.ru

*The elemental and chemical composition distribution over the indium arsenide anodic oxide films (AOF) thickness created by anodic oxidation in a galvanostatic mode at two current density values in an electrolyte containing fluoride ions are studied by X-ray photoelectron spectroscopy. The received data indicate that AOF consist of the fluoride-oxygen compounds of In and As (In and As oxyfluorides) and indium oxide ( $In_2O_3$ ). Fluorine is accumulated near InAs-AOF boundary. Increasing of the current density from 0.05 to 0.5 mA/cm<sup>2</sup> at constant value of both forming voltage and electrolyte composition leads to fluorine concentration near AOF-InAs boundary increasing approximately in 3 times. In turn, the forming voltage increasing at fixed current density also increases the fluorine concentration near InAs-AOF boundary but in less extent: with forming voltage increasing on 5 V more the fluorine content in the bulk AOF increases in ~1.2 and ~1.5 times at current densities of 0.05 and 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. Thus, it is possible to change fluorine content near AOF-InAs boundary at constant fluorine-containing components concentration in initial electrolyte by varying current density and forming voltage of anodic oxidation.*

**Keywords:** indium arsenide, anodic oxide film, X-ray photoelectron spectroscopy, fluorine, elemental composition.

### Введение

При формировании защиты поверхности планарных  $p$ - $n$ -переходов на кристаллах InAs в качестве первого диэлектрического слоя используют анодные оксидные пленки (АОП) [1]. Это позволяет обеспечивать необходимые малые значения плотности положительного встроенного заряда за счет возможности

модификации границы раздела диэлектрик-полупроводник, а также демпфировать механические напряжения, вызываемые отличием коэффициентов термического расширения полупроводника и второй (пассивирующей) диэлектрической пленки. Указанное обстоятельство особенно важно для охлаждаемых фоточувствительных кристаллов.

Существенному снижению плотности положи-

тельного встроенного заряда вблизи границы раздела диэлектрик–полупроводник, в свою очередь, способствует введение в электролиты при формировании АОП фторсодержащей компоненты [2, 3]. Однако механизм такого явления пока недостаточно изучен. Его уточнению способствуют данные о распределении элементного и химического состава по толщине АОП. Элементный и химический состав АОП толщиной менее 200 Å, выращенных в электролитах, содержащих фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$ , исследован в работах [4, 5]. По нашему мнению, расширение диапазона толщины АОП и использование различных значений плотности тока окажется безусловно полезным для выявления механизма формирования пленки.

Цель данной работы – установление характера распределения элементного и химического состава по толщине в интервале  $0.02 \div 0.05$  мкм АОП, выращенных в электролите с фторсодержащей компонентой при значительно отличающихся плотностях анодного тока.

### Экспериментальная часть

В работе использовали пластины InAs марки ИМЭб (Арсенид индия. Технические условия ТУ 48–4–420–92) *n*-типа проводимости, вырезанные из объемного, выращенного методом Чохральского монокристалла InAs, с концентрацией основных носителей заряда  $\sim (1 \div 2) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и подвижностью  $\sim 4 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с при 77 К. Пластины имели кристаллографическую ориентацию поверхности (111)А. После резки кристалла пластины подвергали последующим химико-механической и химико-динамической полировке, травлению в водном растворе фтороводородной кислоты (осч, «Сигма Тек») (1:10) и обезжириванию в изопропиловом спирте. Толщина экспериментальных образцов составляла  $\sim 650$  мкм.

Электролит для формирования АОП выбирали на основании литературных данных [3] в виде смеси этиленгликоля (чда, ООО «Химстройснаб») и концентрированного раствора аммиака (чда, «Сигма Тек») в соотношении 5:1 с добавкой 40%-ного водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  (осч, «Сигма Тек») в количестве, обеспечивающем концентрацию  $\text{NH}_4\text{F}$  в электролите  $\sim 12$  г/л.

Процесс анодирования проводили в лабораторной двухэлектродной ячейке с платиновым анодом в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0.05 и 0.5 мА/см<sup>2</sup> до конечных напряжений 15, 20 и 25 В. В качестве катода использовали платиновый электрод, анодом служила полупроводниковая пластина. Послойное травление осуществляли ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 3 кэВ с использованием пушки Пеннинга, позволяющей получать достаточно широкое пятно, что гарантирует равномерное травление по площади образца. Травление проводили в отдельной камере предварительной обработки. Скорость травления составляла  $\sim (10 \div 14)$  Å в минуту при плотно-

сти тока пучка ионов 20 мкА/мм<sup>2</sup>.

Измерения толщины и показателя преломления проводили на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 (длина волны излучения – 632 нм, угол падения пучка – 45°).

Распределение элементного состава полученных АОП по толщине исследовали на установке LHS-10 с полусферическим энергоанализатором и рентгеновской пушкой с двумя анодами ( $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{MgK}_\alpha$ ). Возбуждение фотоэлектронов осуществляли фотонным пучком с энергией 1253.6 эВ, полученным путем облучения магниевого анода электронами с энергией 12 кэВ. Площадь поверхности сбора информации определяли фокусировкой энергоанализатора: она составляла  $\sim 15$  мм<sup>2</sup>, интегральный фототок  $\sim 10$  нА. Для количественного анализа самые «сильные» пики переснимали в режиме с постоянной в диапазоне  $\Delta E = 50$  эВ энергией пропускания энергоанализатора. Интенсивность пиков измеряли в течение 100 мс и усредняли по трем измерениям. Калибровку энергоанализатора проводили по положению пиков уровней  $\text{Ag}3d_{5/2}$  (885.31 эВ),  $\text{Au}4f_{7/2}$  (1169.6 эВ) и  $\text{AgMNN}$  (357.84 эВ). Площадь анализируемых образцов составляла  $\sim 3$  см<sup>2</sup>. Для определения относительных концентраций химических элементов полученный пик от каждого элемента интегрировали с предварительным вычитанием фона. При этом диапазон интегрирования, в который входят сателлиты «встряски» и «стряхивания», для F составлял (565 ÷ 575) эВ, для O – (715 ÷ 735) эВ, для In – (715 ÷ 795) эВ, для As – (1100 ÷ 1120) эВ. Для расчета концентраций использовали только самые «сильные» пики элементов. Для In и As брали оба пика из дублета. Для In –  $3d_{3/2}$  и  $3d_{5/2}$ , для As –  $3p_{1/2}$  и  $3p_{3/2}$ , для O и F пики  $1s$ . Для расчета выбирали суммарный интеграл обоих пиков из дублета с суммированием коэффициента элементной чувствительности, взятого из рассчитанных для установки LHS-10 данных [6].

Остаточное давление в измерительной камере не превышало  $10^{-9}$  Торр.

### Результаты и их обсуждение

Режимы процессов анодного окисления, значения толщины (*d*) и показателя преломления (*n*) полученных АОП представлены в таблице.

Из данных таблицы следует, что для каждого из значений тока с ростом толщины АОП происходит увеличение показателя преломления, что свидетельствует об увеличении ее плотности. В свою очередь, эффективность роста АОП, определяемая как прирост толщины АОП, приходящийся на 1 В прироста напряжения, не зависит от плотности тока и для всех образцов составила  $\sim (20 \div 22)$  Å/В.

На рис. 1 и 2 для двух значений тока анодирования представлены экспериментальные профили распределения элементного состава по толщине АОП,

определяемой временем ионного травления ( $\tau$ ). Кривые получали непрерывным соединением экспериментальных точек, измеренных с шагом  $(10 \div 14)$  Å. Нулевые

значения на оси абсцисс соответствуют поверхности АОП, а максимальные значения – границе АОП–InAs (началу участка насыщения профилей In и As).

Параметры процессов анодного окисления, значения толщины и показателя преломления полученных АОП

№ образца	Плотность тока $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Конечное напряжение $U_k$ , В	Длительность процесса АО, с	Толщина АОП $d$ , Å	Показатель преломления $n$
1	0.05	15	714	339	1.80
2	0.05	20	966	420	1.83
3	0.05	25	1291	532	1.86
1□	<b>0.5</b>	<b>15</b>	<b>75</b>	<b>290</b>	<b>1.81</b>
2□	<b>0.5</b>	<b>20</b>	<b>100</b>	<b>412</b>	<b>1.83</b>
3□	<b>0.5</b>	<b>25</b>	<b>167</b>	<b>502</b>	<b>1.88</b>

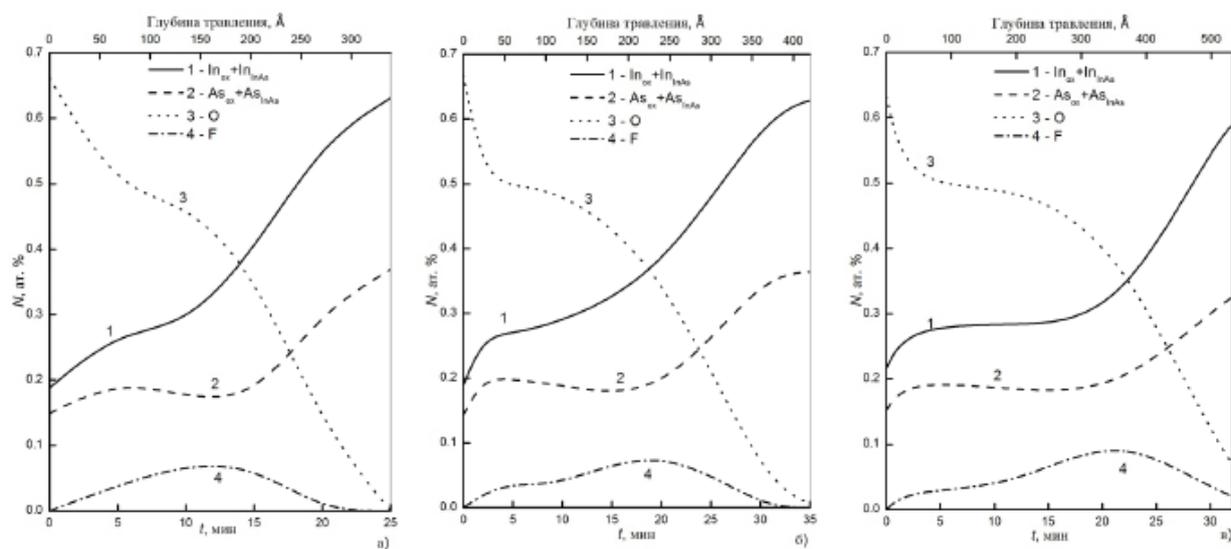


Рис. 1. Профили распределения элементного состава по толщине АОП, выращенных при  $j=0.05$  мА/см<sup>2</sup>: а)  $U_k=15$  В,  $d_{\text{АОП}}=339$  Å; б)  $U_k=20$  В,  $d_{\text{АОП}}=420$  Å; в)  $U_k=25$  В,  $d_{\text{АОП}}=532$  Å.

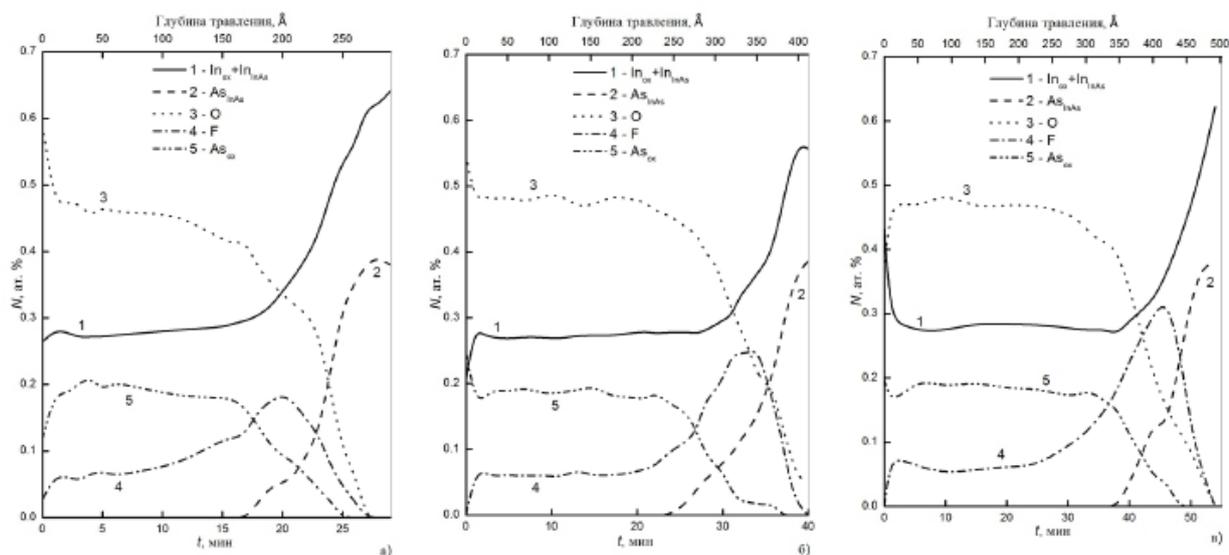


Рис. 2. Профили распределения элементного состава по толщине АОП, выращенных при  $j=0.5$  мА/см<sup>2</sup>: а)  $U_k=15$  В,  $d_{\text{АОП}}=290$  Å; б)  $U_k=20$  В,  $d_{\text{АОП}}=412$  Å; в)  $U_k=25$  В,  $d_{\text{АОП}}=502$  Å.

Из рис. 1 и 2 видно, что все образцы имеют схожую форму профилей распределения элементного состава по толщине АОП. По всей толщине в АОП содержатся фтор, кислород, индий и мышьяк. В объеме АОП кислород распределен равномерно, а в «переходном» слое (до  $\sim 150 \text{ \AA}$  от границы раздела InAs–АОП) его концентрация постепенно уменьшается до границы с монокристаллическим InAs. Концентрация фтора в «переходном» слое увеличена относительно объема АОП. Расчет профилей распределения фтора (площади под кривой) показал, что с увеличением  $U_k$  на 5 В содержание фтора в объеме АОП увеличивается в  $\sim 1.2$  и  $\sim 1.5$  раза при значениях  $j$  0.05 и 0.5  $\text{mA/cm}^2$ , соответственно. При обоих значениях  $j$  по мере увеличения толщины АОП отношение концентрации кислорода к концентрации фтора ( $NO/NF$ ) в «переходном» слое постепенно уменьшается и стремится к 1, а при  $j=0.5 \text{ mA/cm}^2$  и  $U_k=25 \text{ В}$  становится меньше 1. В свою очередь, концентрации In и As постепенно увеличиваются и при достижении границы раздела InAs–АОП достигают своего насыщения.

На образцах, полученных при  $j=0.5 \text{ mA/cm}^2$ , по мере увеличения толщины АОП фронт фтора «обгоняет» фронт кислорода, чего не происходит при  $j=0.05 \text{ mA/cm}^2$ . По-видимому, увеличение значения  $j$  в 10 раз в данном случае приводит к повышению скорости диффузии атомов фтора в объеме АОП и его быстрому накоплению вблизи границы раздела InAs–АОП. При этом происходит увеличение концентрации фтора в максимуме распределения в  $\sim 3$  раза.

Таким образом, варьируя плотность тока и конечное напряжение при анодировании, можно изменять содержание фтора вблизи границы InAs–АОП при одной и той же концентрации фторсодержащей компоненты в исходном электролите.

По мере травления АОП наблюдается сдвиг максимума пика  $\text{In}3d_{5/2}$  сначала в сторону меньших значений кинетической энергии фотоэлектрона ( $E_k$ ), что говорит об увеличении энергии связи, а затем в сторону больших  $E_k$ . На рис. 3 показано изменение кинетической энергии фотоэлектрона пиков  $\text{In}3d_{5/2}$  и  $\text{O}1s$  (рис. 3а, кривые 1 и 2), а также полной ширины на полувысоте (FWHF) пика  $\text{In}3d_{5/2}$  (рис. 3б) по мере травления АОП образца №2' ( $j=0.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_k=20 \text{ В}$ ). Стоит отметить, что изменение значений  $E_k$  пиков  $\text{In}3d_{5/2}$  и  $\text{O}1s$ , а также FWHF пика  $\text{In}3d_{5/2}$  по мере травления АОП для всех образцов носит однотипный характер.

Судя по рис. 3 (3в), значения FWHF меняются по мере травления, что говорит о наличии нескольких окисленных форм индия.

Сдвиг в сторону меньших значений  $E_k$ , начинающийся с 26-ой минуты травления, соответствует началу увеличения содержания фтора и уменьшению содержания кислорода и сопровождается увеличе-

нием значений FWHF пика  $\text{In}3d_{5/2}$ . Авторы [4] связывают химический сдвиг окисленной компоненты индия в сторону больших энергий связи с образованием оксифторида индия состава  $\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$ . На наличие связей O–F также указывает смещение линии кислорода  $\text{O}1s$  (рис.3а, кривая 2) в сторону больших энергий связи на 26-ой минуте травления. Минимум в сдвиге наблюдается на 28–30-й минуте травления, когда концентрация фтора достигает максимального значения, а FWHF пика  $\text{In}3d_{5/2}$  продолжает расти. Далее  $E_k$  фотоэлектронов резко увеличивается, что соответствует уменьшению энергии связи, а концентрации фтора и кислорода уменьшаются. В этот момент травления также проходят свой максимум значения FWHF пика  $\text{In}3d_{5/2}$ , которые далее уменьшаются до минимального значения.

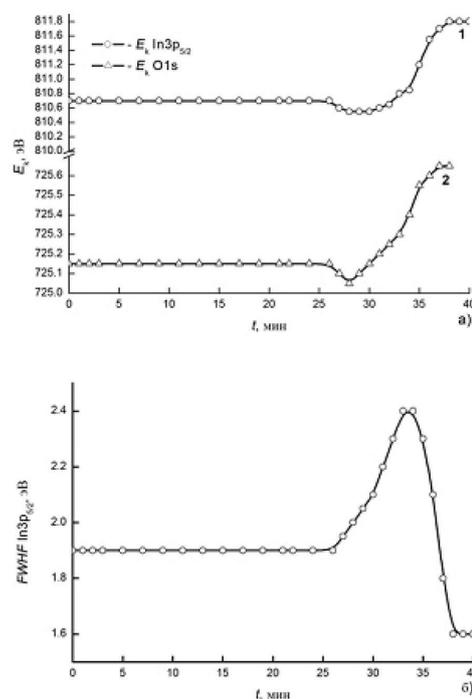


Рис. 3. Изменение кинетической энергии выхода фотоэлектрона пиков  $\text{In}3d_{5/2}$  и  $\text{O}1s$ , а также полной ширины на полувысоте (FWHF) пика  $\text{In}3d_{5/2}$  при травлении АОП образца №2' ( $j=0.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_k=20 \text{ В}$ ).

На рис. 4 представлены пики  $\text{In}3d_{3/2}$  и  $\text{In}3d_{5/2}$  в трех точках, соответствующих 22, 30 и 39 минутам травления.

Полученные результаты указывают на наличие двух окисленных форм In (максимумы в области 802 и 810 эВ), характеризующихся значениями химического сдвига  $\sim 1$  и  $\sim 1.25$  эВ. Исходя из данных работы [7], можно предположить, что меньшее значение химического сдвига соответствует In в соединении  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Смещение линий  $\text{In}3d_{5/2}$  и  $\text{O}1s$  в сторону больших энергий связи второй окисленной компоненты, присутствующей в АОП и характеризующейся боль-

шим значением химического сдвига, равным 1.25 эВ, свидетельствует о наличии оксифторида  $\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$ .

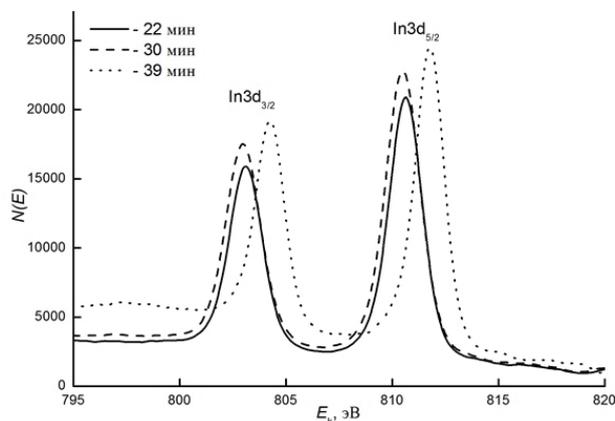


Рис. 4. Пики  $\text{In}3d_{3/2}$  и  $\text{In}3d_{5/2}$  в трех точках, соответствующих 22, 30 и 39 минутам травления.

Для As не замечено такого сдвига пиков, как в случае In, хотя и наблюдаются две отдельные, четко разделяющиеся компоненты As в окисленном и неокисленном состояниях. Пики  $\text{As}3p_{1/2}$ ,  $\text{As}3p_{3/2}$  и  $\text{As}3d_{5/2}$  представлены на рис. 5. Обозначения (ox) и (InAs) свидетельствуют о нахождении атомов As в

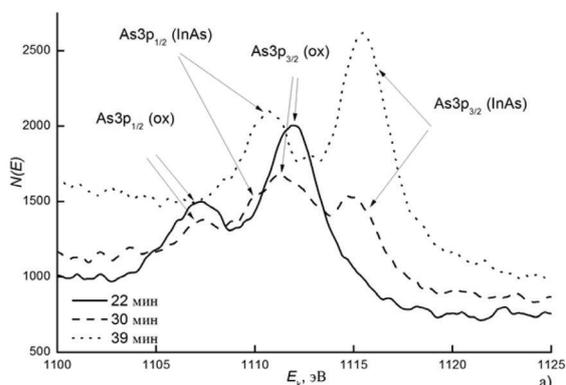


Рис. 5. Пики  $\text{As}3p_{1/2}$ ,  $\text{As}3p_{3/2}$  и  $\text{As}3p_{5/2}$  в трех точках, соответствующих 22, 30 и 39 минутам травления.

### Выводы

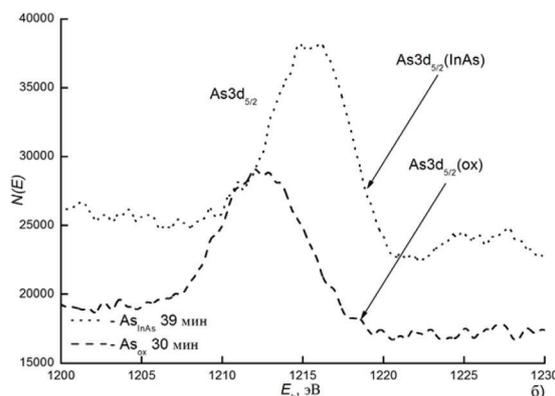
Методом РФЭС исследовано распределение элементного и химического состава по толщине АОП на арсениде индия, созданных анодным окислением в гальваностатическом режиме при двух значениях плотности тока в электролите, содержащем ионы фтора. Полученные данные свидетельствуют о том, что АОП состоят из оксифторидов In и As, а также оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ . При этом фтор накапливается вблизи границы InAs–АОП.

Увеличение плотности тока от 0.05 до 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при одном и том же значении конечного напряжения и составе электролита приводит к увеличению концентрации фтора вблизи границы раздела InAs–АОП в примерно 3 раза. В свою очередь, увеличение конеч-

ного напряжения при фиксированном значении плотности тока также, но в меньшей степени, приводит к увеличению концентрации фтора вблизи границы раздела InAs–АОП: с увеличением конечного напряжения на 5 В содержание фтора в объеме АОП увеличивается в ~ 1.2 и ~ 1.5 раза при плотности тока 0.05 и 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответственно.

Интерпретация данных рис. 5 проведена на основе того постулата, что на первых стадиях ионного травления получается информация о As, связанном с кислородом в АОП. На следующих этапах травления по мере приближения к границе раздела InAs–АОП появляются, а затем становятся преобладающими пики, соответствующие As в составе InAs, т.е. неокисленному As. При этом учитывалось, что, согласно данным работы [8], в области пиков длина свободного пробега фотоэлектронов соответствует ~ 100 Å. Исходя из этих соображений, кривая, полученная на начальном этапе (22 мин травления), отнесена к АОП на расстоянии ~ 150 Å от границы раздела InAs–АОП, т.е. к окисленному As, а кривая, полученная на конечном этапе (39 мин травления) – к InAs, т.е. неокисленному As.

Полученное, согласно данным рис. 5, значение химического сдвига окисленной компоненты мышьяка составило 3.1 эВ, что гораздо меньше значений химического сдвига в оксидах  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$  [9]. Отсюда следует, что окисленная компонента As не связана с наличием в АОП оксидов указанного типа, а, скорее всего, является следствием, как и в случае с In, образования оксифторида мышьяка  $\text{As}_x\text{O}_y\text{F}_z$ .



ного напряжения при фиксированном значении плотности тока также, но в меньшей степени, приводит к увеличению концентрации фтора вблизи границы раздела InAs–АОП: с увеличением конечного напряжения на 5 В содержание фтора в объеме АОП увеличивается в ~ 1.2 и ~ 1.5 раза при плотности тока 0.05 и 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответственно.

### Список литературы:

1. Астахов В.П., Данилов Ю.А., Дудкин В.Ф., Лесников В.П., Сидорова Г.Ю., Сулов Л.А., Таубкин И.И., Эскин Ю.М. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 3. С. 1–5.
2. Давыдов В.Н., Лоскутова Е.А., Фефелова И.И. // Микроэлектроника. 1986. Т. 15. № 5. С. 455–459.

3. Валишева Н.А., Гузев А.А., Ковчавцев А.П., Курьшев Г.Л., Левцова Т.А., Панова З.В. // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 2. С. 99–106.

4. Валишева Н.А., Терещенко О.Е., Просвирин И.П., Калинин А.В., Голяшов В.А., Левцова Т.А., Бухтияров В.И. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 46. № 4. С. 569–575.

5. Valisheva N.A., Tereshchenko O.E., Prosvirin I.P., Levtsova T.A., Rodjakina E.E., Kovchavcev A.V. // Appl. Surface Sci. 2010. P. 5722–5726.

6. Urch D.S., Urch M.J.S. ESCA (Mg) – Auger table. London: Chemistry department, Queen Mary College, University of London, 1981. 52 p.

7. Jewett S., Zemlyanov D., Ivanisevic A. // Langmuir. 2011. № 27. P. 3774–3782.

8. Seah M.P., Dench W.A. // Surface & Interface Analysis. 1979. V. 1. № 1. P. 1–11.

9. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie, MN: Physical Electronics, Inc., 1995. 95 p.

#### References:

1. Astakhov V.P., Danilov Y.A., Dudkin V.F., Lesnikov V.P., Sidorova G.Yu., Suslov L.A., Taubkin

I.I., Eskin Yu.M. // Technical Physics Letters. 1992. V. 18. № 3. P. 1–5.

2. Davydov V.N., Loskutova E.A., Fefelova I.I. // Microelectronics. 1986. V. 15. № 5. P. 455–459.

3. Valisheva N.A., Guzev A.A., Kovchavcev A.P., Kuryshev G.L., Levtsova T.A., Panova Z.V. // Microelectronics. 2009. V. 38. № 2. P. 99–106.

4. Valisheva N.A., Tereshchenko O.E., Prosvirin I.P., Kalinkin A.V., Golyashov V.A., Levtsova T.A., Bukhtiyarov V.I. // PTS. 2011. V. 46. № 4. P. 569–575.

5. Valisheva N.A., Tereshchenko O.E., Prosvirin I.P., Levtsova T.A., Rodjakina E.E., Kovchavcev A.V. // Appl. Surface Sci. 2010. P. 5722–5726.

6. Urch D.S., Urch M.J.S. ESCA (Mg) – Auger table. London: Chemistry department, Queen Mary College, University of London, 1981. 52 p.

7. Jewett S., Zemlyanov D., Ivanisevic A. // Langmuir. 2011. № 27. P. 3774–3782.

8. Seah M.P., Dench W.A. // Surface & Interface Analysis. 1979. V. 1. № 1. P. 1–11.

9. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie, MN: Physical Electronics, Inc., 1995. 95 p.