

Пассивация фоточувствительных элементов InSb (100) анодным окислением в растворе сульфида натрия с предварительным сульфидированием поверхности

А. Е. Мирофьянченко, Е. В. Мирофьянченко, Н. А. Лаврентьев, В. С. Попов

Исследованы C-V характеристики МДП-структур, изготовленных на основе антимонида индия и диэлектрического покрытия, полученного методом анодного окисления в растворе Na₂S в двухстадийном режиме. Сформированное покрытие обладает высоким качеством с низкой плотностью быстрых и медленных поверхностных состояний. Рассчитанные значения D_{it} и N_F составили 2×10¹¹ см⁻² эВ⁻¹ и 9,2×10¹⁰ см⁻², соответственно. Изучена зависимость величины гистерезиса от напряжения. Проведение предварительного сульфидирования в растворе (NH₄)₂S – этиленгликоль позволило значительно уменьшить величину гистерезиса и на 25 % снизить плотность состояний на границе раздела. Значение среднеарифметической шероховатости, Ra, после анодирования увеличилось с 0,6 нм до 0,9 нм, но при этом предварительное сульфидирование не оказывает существенного влияния на данный параметр. Сформированное диэлектрическое покрытие обладает достаточной сплошностью пленки для ее применения в качестве пассивирующего покрытия фоточувствительных элементов (ФЧЭ) InSb.

Ключевые слова: InSb, пассивация, сульфидирование, анодное окисление, ФЧЭ, ИК ФПУ, средневолновый ИК-диапазон спектра, C-V характеристики, АСМ, РЭМ.

Ссылка: Мирофьянченко А. Е., Мирофьянченко Е. В., Лаврентьев Н. А., Попов В. С. // Прикладная физика. 2020. № 3. С. 33.

Reference: A. E. Mirofyanchenko, E. V. Mirofyanchenko, N. A. Lavrentyev, and V. S. Popov, Applied Physics, No. 3, 33 (2020).

Введение

Среди всего семейства материалов A³B⁵ антимонид индия имеет наименьшую ширину запрещенной зоны и является одним из ключевых полупроводниковых материалов, широко используемых в производстве современных инфракрасных фотоприемных устройств (ИК ФПУ), работающих диапазоне спектра 3–5 мкм [1–3].

При создании матриц фоточувствительных элементов с помощью формирования элементов меза-структуры значительная часть p–n-перехода находится на поверхности и нуждается в пассивации [4]. В объеме материала все ковалентные связи скомпенсированы, но на поверхности кристаллическая структура резко обрывается, формируя «оборванные» связи, которые создают дополнительные

Мирофьянченко Андрей Евгеньевич^{1,2}, нач. научно-исследовательской лаборатории.

Мирофьянченко Екатерина Васильевна^{1,2}, вед. инженер-конструктор.

Лаврентьев Николай Александрович³, студент.

Попов Виктор Сергеевич^{1,2}, нач. специального конструкторско-технологического центра, к.х.н.

¹ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

E-mail: orion@orion-ir.ru

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет). Россия, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

³ МИРЭА – Российский технологический университет. Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

Статья поступила в редакцию 25 мая 2020 г.

© Мирофьянченко А. Е., Мирофьянченко Е. В., Лаврентьев Н. А., Попов В. С., 2020

уровни внутри запрещенной зоны. Через данные уровни электроны могут переходить из валентной зоны в зону проводимости посредством только теплового возбуждения, что приводит к возрастанию уровня темного тока и ухудшению электрофизических характеристик фотодиодных матриц [5].

Для насыщения оборванных связей на поверхности материалов A^3B^5 широко применяется сульфидирование поверхности [5, 6], но подавляющее число работ в этой области посвящено пассивации InP, GaSb, GaAs [7–12]. Литературных данных о сульфидировании InSb (100) значительно меньше. Работы авторов [13, 14] посвящены исследованию химического состава поверхности методами фотоэлектронной спектроскопии после обработки в растворах сульфидов натрия и аммония, которая приводит к удалению собственного оксидного слоя с поверхности и формированию защитной сульфидной пленки. Данные Оже-спектроскопии по распределению элементов в пленках, полученных методом анодного окисления в растворах сульфидов приведены в [15], но при этом практически отсутствуют работы по влиянию сульфидирования поверхности InSb (100) на диэлектрические свойства покрытия. С помощью исследования C-V характеристики МДП-структур можно получить данные о границе раздела и параметрах самого диэлектрика [16–18], что особенно важно при исследовании пассивирующих покрытий, которые используются для создания фотодиодных матриц на основе узкозонных полупроводников. Применение сульфидирования в качестве самостоятельной пассивации ФЧЭ на основе InSb имеет ряд ограничений, т. к. без дополнительной защиты происходит быстрая деградация защитных свойств [19]. Необходимость дальнейших исследований в данной области обусловлена отсутствием данных о влиянии сульфидирования поверхности антимионида индия на диэлектрические свойства покрытий на фоне большого количества публикаций по успешному применению данного метода по улучшению свойств границы раздела для других материалов A^3B^5 [20].

Простым и надежным способом пассивации поверхности ФЧЭ на основе InSb является анодное окисление [21–25]. Отметим, что согласно [15] при использовании для

анодирования сульфидов даже небольшое количество воды в электролите приводит к формированию преимущественно оксидированного покрытия. Серьезными преимуществами процесса является возможность его проведения при комнатной температуре и удобство изменения ростовых параметров. Анализ литературы показывает, что физические свойства анодной оксидной пленки InSb зависят от множества факторов, таких как качество и кристаллографическая ориентация исходных пластин, обработка поверхности перед анодированием, режимы проведения процесса и др. [22]. В работах [24, 25] показано, что для всех электролитов лучшие параметры границы раздела и характеристики пленки достигаются при использовании гальваностатического режима (ГС) анодирования.

В данной работе проведены исследования C-V характеристик МДП-структур, изготовленных на основе антимионида индия и диэлектрического покрытия, полученного методом анодного окисления в растворе Na_2S с применением предварительного сульфидирования поверхности. Морфология поверхности после формирования диэлектрического покрытия исследовалась методами атомно-силовой и электронной микроскопии.

Эксперимент

Все исследования проводились на нелегированных пластинах InSb (100) с концентрацией основных носителей заряда в диапазоне $(3-5) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при температуре жидкого азота. Перед анодированием все подложки проходили химико-механическую и химико-динамическую полировку согласно [26] до получения зеркально гладкой поверхности со значением среднеарифметической шероховатости $Ra \sim 0,6 \text{ нм}$. Собственный оксидный слой удалялся в разбавленном растворе 1:10 концентрированной фтороводородной кислоты (HF , 45 % масс., о.с.ч.) в деионизованной воде в течение 30 секунд. Часть образцов дополнительно выдерживалась в растворе сульфида аммония $((NH_4)_2S$, 20 % масс. раствор, о.с.ч.) – этиленгликоль в соотношении 1:4 в течение 20 минут.

Анодное окисление проводилось с использованием электролита 0,1 М раствора

сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%+) в этиленгликоле в гальваностатическом режиме с плотностью тока $0,05 \text{ мА/см}^2$ до достижения конечного напряжения 23 В, после которого происходило моментальное переключение в потенциостатический режим до падения значения силы тока менее 1 мкА/см^2 .

Оценку качества формируемой границы раздела полупроводник – диэлектрик проводили с помощью метода C-V характеристик для которого изготавливались МДП-структуры с помощью напыления на анодное оксидное покрытие металлических In контактов диаметром 0,9 мм через металлическую маску.

Измерения C-V характеристик проводились на Keithley 4200A-SCS Parameter Analyzer, соединенным с зондовой установкой при температуре жидкого азота без засветки. Общий контакт создавался с помощью вольфрамового зонда. Измерения проводились в темноте на частоте 1 МГц со скоростью развертки 0,1 В/с.

Шероховатость поверхности оценивалась с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Maximus в полуконтактном режиме сканирования. Также исследования поверхности проводились в режиме вторичных электронов на сканирующем электронном микроскопе JEOL LSM-7001F при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Результаты и обсуждение

Все измерения высокочастотных C-V характеристик сравнивались с теоретической кривой для идеальной МДП структуры, рассчитанной по методу [16–18] для расчета

плотности состояний на границе раздела, D_{it} и встроенного заряда в диэлектрике, N_F по формулам:

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{q^2 A} \left(\frac{d\Delta V_G}{d\phi_s} \right), \tag{1}$$

$$N_F = \frac{(\phi_{ms} - V_{fb}) C_{ox}}{qA}, \tag{2}$$

где V_{fb} – напряжение плоских зон, В; C_{ox} – емкость оксидного слоя (850 пФ), Ф; q – заряд электрона, Кл; ϕ_{ms} – контактная разность потенциалов металл-полупроводник, В; A – площадь контакта, см^2 ; V_G – напряжение затвора, В; ϕ_s – поверхностный потенциал, В; $\Delta V_G = V_G - V_G^{идеал}$ – смещение напряжения экспериментальной кривой от идеальной.

По небольшой величине «растянутости» прямой ветви кривой C-V в сравнении с идеальной кривой можно сделать вывод о небольшой величине «быстрых» состояний на границе раздела [10]. Количество медленных состояний определяется величиной гистерезиса, которая в нашем случае составила 0,4 В при измерении от -2,5 В до 1,5 В, что меньше, чем в работе [22] и говорит о хорошем качестве анодного оксидного покрытия. При этом характер зависимости величины гистерезиса от приложенного напряжения (рис. 2.) согласуется с работой [8]. Смещение напряжения плоских зон и рассчитанная по формуле (1) вблизи середины запрещенной зоны величина D_{it} составили 0,4 В и $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, соответственно.

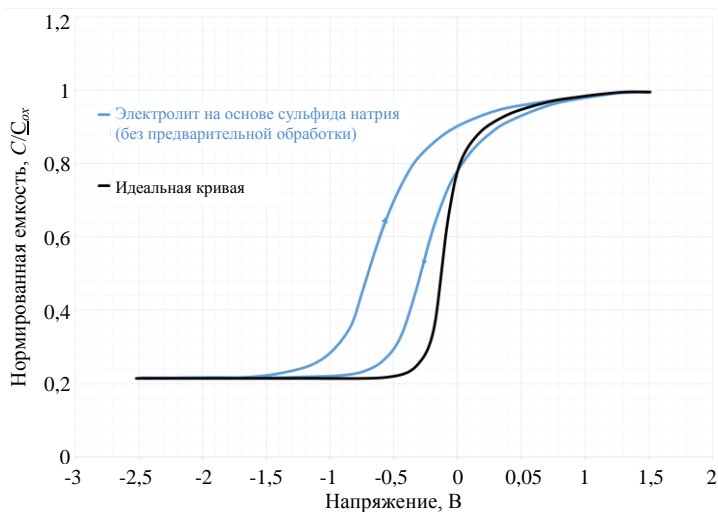


Рис. 1. Результаты измерения C-V характеристик без предварительного сульфидирования в сравнении с идеальной кривой.

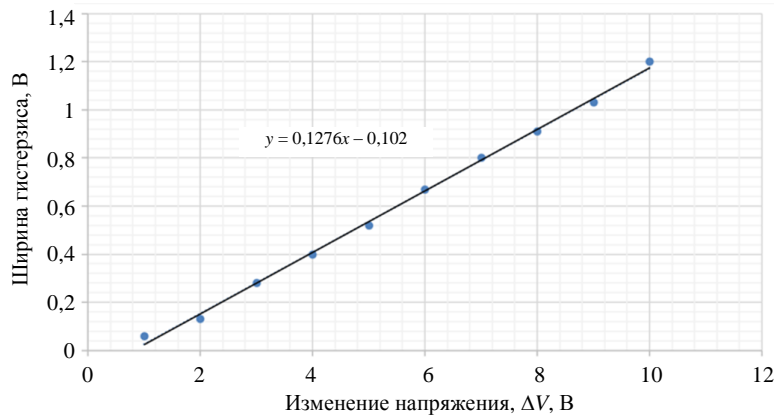


Рис. 2. Зависимость величины гистерезиса от приложенного напряжения.

Плотность встроенного заряда, рассчитанная по формуле (2) составила $9,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что является очень хорошим показателем [21–24].

После предварительного сульфидирования поверхности в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – этиленгликоль с (рис. 3) величина гистерезиса и плотность состояний на границе раздела уменьшились, и составили 0,23 В (при измерении от -2,5 В до 1,5 В) и $1,5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, соответственно. Плотность встроенного заряда составила $8,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Результаты измерений воспроизводились спустя 48 часов после проведения первых исследований, что показывает стабильность покрытий во времени (при атмосферных условиях).

В результате предварительного сульфидирования поверхности практически в два раза уменьшилась величина гистерезиса в сравнении со структурами, полученными без предварительной обработки и на 25 % снизилась плотность состояний на границе раздела, что свидетельствует о положительном влиянии сульфидирования. Улучшение параметров границы раздела, вероятно, связано с большим количеством образованных связей In-S и снижением количества элементарной сурьмы [27].

Трехмерное изображение и профили поверхности InSb до и после проведения процесса анодирования показаны на рис. 4.

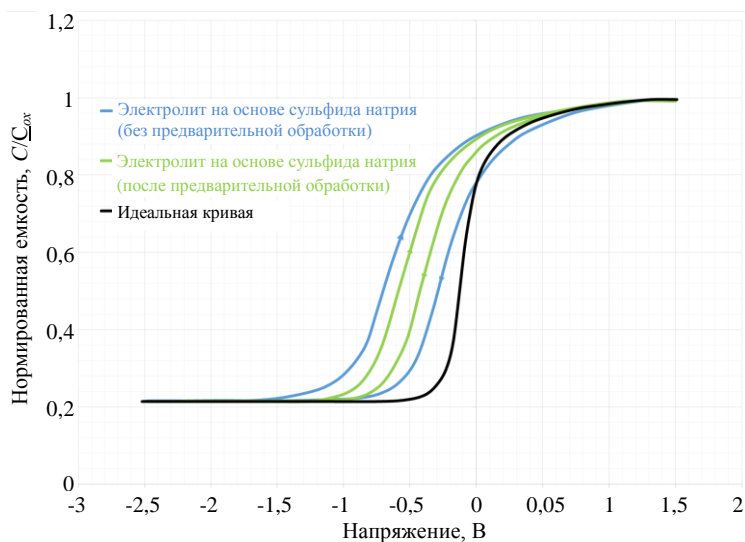


Рис. 3. Результаты измерения C-V характеристик после предварительного сульфидирования.

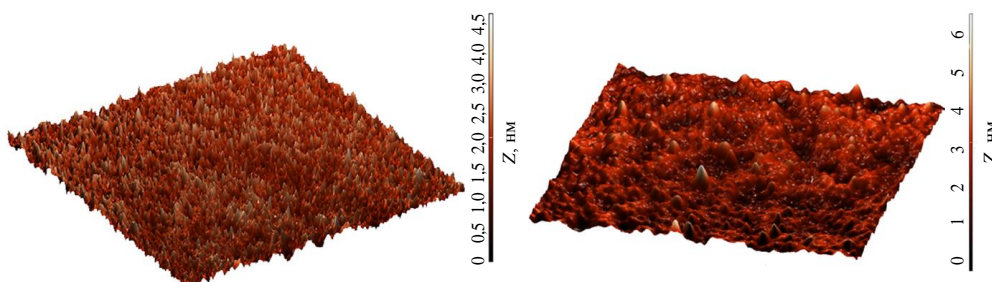


Рис. 4. 3D-изображения и профили поверхности InSb до (слева) и после (справа) анодирования.

Значение среднеарифметической шероховатости, R_a , после анодирования увеличилось с 0,6 до 0,9 нм, при этом добавление предварительного сульфидирования в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – этиленгликоль практически не оказывает влияния на данный параметр (0,96 нм) и согласуется с [6]. Данное значение шероховатости является приемлемым [14] для хорошей адгезии дополнительных диэлектрических покрытий формируемых поверх анодной пленки.

При исследовании поверхности анодной оксидной пленки методами электронной микроскопии (рис. 5) при большом увеличении можно констатировать отсутствие сквозных микродефектов, что согласуется с результатами проверки пористости по методу, описанному в [28]. При напряжениях до 3 В поры не обнаруживались, что свидетельствуют о достаточной сплошности анодной оксидной пленки для ее применения в качестве диэлектрического покрытия для ФЧЭ InSb.

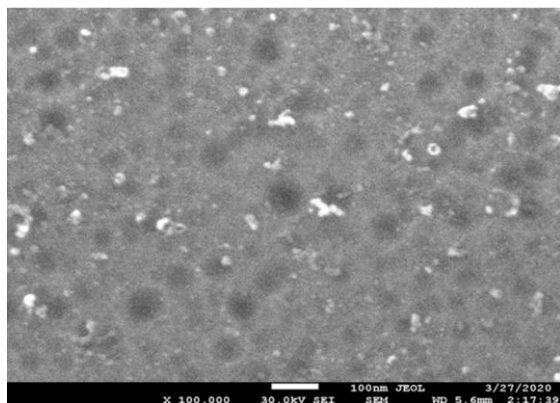


Рис. 5. Изображение поверхности анодной оксидной пленки на InSb (100) во вторичных электронах при увеличении 100000 \times .

Выводы

В результате пассивации фоточувствительных элементов InSb (100) в растворе на основе Na_2S в этиленгликоле с помощью анодного окисления в двухстадийном режиме удалось получить диэлектрическое покрытие высокого качества с низкой плотностью быстрых и медленных состояний. Рассчитанные значения D_{it} и N_F составили $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ и $9,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, соответственно. Зависимость величины гистерезиса от напряжения согласуется с литературой [8].

Проведение предварительного сульфидирования в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – этиленгликоль позволило значительно уменьшить величину гистерезиса и на 25 % снизить плотность состояний на границе раздела. Улучшение параметров границы раздела может быть связано с более эффективным насыщением поверхности атомами серы и снижением количества элементарной сурьмы.

Параметр шероховатости R_a после анодирования увеличился в 1,5 раза, с 0,6 нм до 0,9 нм, но при этом предварительное сульфидирование в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – этиленгликоль практически не сказывается на его величине (0,96 нм). Сформированное диэлектрическое покрытие обладает достаточной сплошностью пленки для ее применения в качестве пассивирующего покрытия ФЧЭ InSb. Морфология поверхности после анодирования позволяет формировать дополнительные диэлектрические покрытия, такие как SiO_x , SiN_x и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Razeghi M. Technology of quantum devices 2010th edition. – New York: Springer, 2009.
2. Бурлаков И. Д., Болтарь К. О., Мирюфанченко А. Е., Власов П. В., Лопухин А. А., Пряникова Е. В., Соловьев В. А., Семенов А. Н., Мельцер Б. Я., Комиссарова Т. А., Львов Т. В., Иванов С. В. // Успехи прикладной физики, 2015. Т. 3. № 6. С. 559.
3. Rogalski A., Kopytko M., Martyniuk P. Antimonide-based infrared detectors: A new perspective. – Washington: SPIE, 2018.
4. Chang K-M., Luo J-J., Chiang C-D., Kou J., Liu C., Tw K., Chang J. J. // Journal of the Chinese Institute of Engineers. 2007. Vol. 30. P. 11.
5. Park S., Choi D., Park H., Moon D., Yoon E., Park Y., Bae D. K. // International Journal of Nanotechnology. 2016. Vol. 13. P. 392.
6. Eftekhari G. // Semiconductor Science and Technology. 1991. Vol. 6. P. 193.
7. Sugahara H., Oshima M., Oigawa H., Shigekawa H., Nannichi Y. // Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 4349.
8. Driad R., Lu Z. H., Charbonneau S., McKinnon W. R., Laframboise S., Poole P. J., McAlister S. P. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 665.
9. Petrovykh D. Y., Yang M. J., Whitman L. J. // Surf. Sci. 2003. Vol. 523. P. 231.
10. Brennan B., Milojevic M., Hinkle C. L., Aguirre-Tostado F. S., Hughes G., Wallace R. M. // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 4082.
11. O'Connor É., Brennan B., Djara V., Cherkaoui K., Monaghan S., Newcomb S. B., Contreras R., Milojevic M., Hughes G., Pemble M. E., Wallace R. M., Hurley P. K. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 024101.

12. Gu J. J., Neal A. T., Ye P. D. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99. P. 152113.
13. Львова Т. В., Дунаевский М. С., Лебедев М. В., Шахмин А. Л., Седова И. В., Иванов С. В. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 5. С. 710.
14. Lvova T. V., Shahmin A. L., Sedova I. V., Lebedev M. // Applied Surface Science. 2014. Vol. 311. P. 300.
15. Sun W. // Applied Physics A. 1919. Vol. 52. P. 75.
16. Lindner R. // The Bell System Technical Journal. 1962. Vol. 41. P. 803.
17. Brews J. R. // Solid-State Electronics. 1977. Vol. 20. P. 607.
18. Nicollian E. H., Brews J. R. MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology. – New York: Wiley, 1982.
19. Бессолов В. Н., Лебедев М. В. // Физика и техника полупроводников. 1998, Т. 32. № 11. С. 1281.
20. Lee J. S., Ahn T. Y., Kim D. // Materials. 2019. Vol. 12. P. 3917.
21. Dewald J. F. // J. Electron. Sot. 1957. Vol. 104. P. 244.
22. Etchells A., Fischer C. W. // J. appl. Phys. 1967. Vol. 47. P. 4605.
23. Hung R. H., Yon E. T. // J. appl. Phys. 1970. Vol. 41. P. 2185.
24. Shapira Y., Bergman J., Kalahorra Z. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. P. 495.
25. Fujisada H., Kakagawa T., Sasase T. // Jap. J. appl. Phys. 1983. Vol. 22. P. L525.
26. Киселева Л. В., Лопухин А. А., Мезин Ю. С., Савостин А. В., Власов П. В., Вяткина О. С. // Прикладная физика. 2015. № 5. С. 84.
27. Bregman J., Shapira Y., Calahorra Z. // J. Surface Science. 1986. Vol. 178. P. 188.
28. Кожаринова Е. А., Батырев Н. И., Костышина Л. А., Умникова Е. В. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 2. С. 174.

PACS: 85.30.-z

Anodic passivation of InSb (100) by sodium sulfide solution with additional sulfidation pretreatment

A. E. Mirofyanchenko^{1,2}, E. V. Mirofianchenko^{1,2}, N. A. Lavrentyev³, and V. S. Popov^{1,2}

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

³ MIREA – Russian Technological University
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia

Received May 25, 2020

The MIS-structures of InSb with anodically grown dielectric coating in galvanostatic mode in sodium sulfide solution were studied. Fast and slow surface states extracted by using the C-V characteristics method. The extracted values of D_{it} and N_f were $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, eV^{-1} and $9.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The hysteresis behavior was investigated. Additional sulfidation pretreatment using $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – ethylenglycol solution lower the value of hysteresis and 25 % reduce the interface state density. The arithmetic average roughness after anodizing increases from 0.6 nm to 0.9 nm, but preliminary sulfidation does not significantly affect this parameter. The formed dielectric coating has sufficient film continuity for its use as a passivating coating of InSb based FPA's.

Keywords: InSb, passivation, sulfidation, anodic oxidation, photodiode array, IR FPA, MWIR, C-V characteristics, AFM, SEM.

REFERENCE

1. M. Razeghi, *Technology of quantum devices 2010th edition*. (Springer, New York, 2009).
2. I. D. Burlakov, K. O. Boltar, A. E. Mirofyanchenko, P. V. Vlasov, A. A. Lopukhin, E. V. Pryanikova, V. A. Soloviev, A. N. Semenov, B. Ya. Meltzer, T. A. Komissarova, T. V. Lvov, and S. V. Ivanov, *Advances in Applied Physics*. **3**, 559 (2015).
3. A. Rogalski, M. Kopytko, and P. Martyniuk, *Antimonide-based infrared detectors: A new perspective* (SPIE, Washington, 2018).
4. K-M. Chang, J-J luo, C-D. Chiang, J. Kou, C. Liu, K. Tw, and J. J. Chang, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* **30**, 11 (2007).
5. S. Park, D. Choi, H. Park, D. Moon, E. Yoon, Y. Park, and D. K. Bae, *International Journal of Nanotechnology* **13**, 392 (2016).
6. G. Eftekhari, *Semiconductor Science and Technology* **6**, 193 (1991).
7. H. Sugahara, M. Oshima, H. Oigawa, H. Shigekawa, and Y. Nannichi, *Appl. Phys.* **69**, 4349 (1991).
8. R. Driad, Z. H. Lu, S. Charbonneau, W. R. McKinnon, S. Laframboise, P. J. Poole, and S. P. McAlister, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 665 (1998).
9. D. Y. Petrovykh, M. J. Yang, and L. J. Whitman, *Surf. Sci.* **523**, 231 (2003).
10. B. Brennan, M. Milojevic, C. L. Hinkle, F. S. Aguirre-Tostado, G. Hughes, and R. M. Wallace, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4082 (2011).
11. É. O'Connor, B. Brennan, V. Djara, K. Cherkaoui, S. Monaghan, S. B. Newcomb, R. Contreras, M. Milojevic, G. Hughes, M. E. Pemble, R. M. Wallace, and P. K. Hurley, *J. Appl. Phys.* **109**, 024101 (2011).
12. J. J. Gu, A. T. Neal, and P. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 152113 (2011).
13. T. V. Lvova, M. S. Dunaevsky, M. V. Lebedev, A. L. Shahmin, I. V. Sedova, S. V. Ivanov, *Semiconductor Physics and Technology* **47**, 710 (2013).
14. T. V. Lvova, A. L. Shakhmin, I. V. Sedova, and M. Lebedev. *Applied Surface Science* **311**, 300 (2014).
15. W. Sun, *Applied Physics A*. **52**, 75 (1991).
16. R. Lindner, *The Bell System Technical Journal* **41**, 803 (1962).
17. J. R. Brews, *Solid-State Electronics* **20**, 607 (1977).
18. E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (Wiley, New York, 1982).
19. V. N. Bessolov and M. V. Lebedev, *Semiconductor Physics and Technology*, **32**, 1281 (1998).
20. J. S. Lee, T. Y. Ahn, and D. Kim, *Materials*. **12**, 3917 (2019).
21. J. F. Dewald, *J. Electron. Sot.* **104**, 244 (1957).
22. A. Etchells and C. W. Fischer, *J. appl. Phys.* **47**, 4605, (1976).
23. R. H. Hung and E. T. Yon, *J. appl. Phys.* **41**, 2185, (1970).
24. Y. Shapira, J. Bergman, and Z. Kalahorra, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 495 (1985).
25. H. Fujisada, T. Kakagawa, and T. Sasase, *Jap. J. appl. Phys.* **22**, L525 (1983).
26. L. V. Kiseleva, A. A. Lopukhin, Yu. S. Mezin, A. V. Savostin, P. V. Vlasov, and O. S. Vyatkina, *Applied Physics*, No. 5, 84 (2015).
27. J. Bregman, Y. Shapira, and Z. Calahorra, *J. Surface Science*. **178**, 188 (1986).
28. E. A. Kozharinova, N. I. Batyrev, L. A. Kostyshina, and E. V. Umnikova, *Advances in Applied Physics* **5**, 174 (2017).