

Изучение морфологии и оптических свойств анодных оксидных слоев на InAs(111)A

© Н.А. Валишева*[¶], В.Н. Кручинин*, О.Е. Терещенко*⁺, А.С. Кожухов*,
Т.А. Левцова*, С.В. Рыхлицкий*, Д.В. Щеглов*

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

⁺ Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 19 апреля 2012 г. Принята к печати 6 июня 2012 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии и спектральной эллипсометрии изучено влияние состава электролита на морфологию поверхности и дисперсионные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения анодных слоев толщиной ~ 20 нм на InAs(111)A. Показано, что окисление в электролитах различной кислотности не изменяет морфологию поверхности исходных подложек InAs. Образующиеся пленки имеют близкие дисперсионные зависимости, несмотря на различие их химического состава, что позволяет контролировать толщину анодных слоев на подложках InAs с высокой точностью методом эллипсометрии с использованием оптической модели однослойной изотропной пленки на поглощающей подложке.

1. Введение

Изготовление приемников инфракрасного (ИК) излучения на основе структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) на InAs(111)A с предельными параметрами [1] в значительной степени стало возможным благодаря эффективной пассивации поверхности полупроводниковой подложки тонким (15 нм) фторсодержащим анодным слоем (ФАС), что обеспечило плотность поверхностных состояний в МДП-структурах In_2O_3 – SiO_2 –ФАС–InAs менее $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ [2]. В процессе создания многоэлементных линейчатых и матричных МДП структур методом планарной технологии толщина анодного слоя является важным и постоянно контролируемым технологическим параметром, обеспечивающим однородность электрофизических характеристик границы раздела по площади пластины. Для контроля толщины тонких пленок в настоящее время используется неразрушающий и прецизионный метод эллипсометрии, позволяющий с высокой точностью определять толщину слоев нанометрового и субнанометрового диапазонов. Однако точное определение толщины тонких (менее 20 нм) анодных слоев на бинарных полупроводниках типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ этим методом представляет собой непростую задачу из-за существующих корреляционных зависимостей между толщиной и показателем преломления слоя. Последний параметр в значительной степени определяется химическим составом измеряемых слоев, а как известно, анодные слои на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ имеют сложный, неоднородный по толщине состав, который зависит от состава электролита [3,4]. В работе [5] показано, что химические составы анодных слоев толщиной ~ 20 нм на InAs(111)A, выращенных в электролитах различной кислотности, содержащие и не содержащие NH_4F , резко отличаются. Известно, что на

точность определения оптических констант измеряемого слоя оказывает влияние также шероховатость поверхности подложки [6,7]. Это может вносить дополнительную погрешность в определение методом эллипсометрии толщины анодных слоев на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ из-за трудности корректного описания шероховатости в оптической модели отражающей системы.

Цель данной работы — исследование методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектральной эллипсометрии морфологии и оптических характеристик анодных слоев, полученных окислением InAs(111)A в различных электролитах, и анализ влияния шероховатости поверхности и химического состава слоев на точность определения их толщины методом эллипсометрии.

2. Методика эксперимента

Условия формирования изученных анодных слоев на InAs(111)A и их химический состав приведены в работе [5]. Для изучения морфологии поверхности эпитаксиальных структур InAs(111)A в атмосферных условиях использовали атомно-силовой микроскоп Solver P-47H (NT-MDT) с вертикальным разрешением 0.05 нм, который для улучшения разрешения и воспроизводимости экспериментальных результатов помещали в специальную виброшумозащитную ячейку, заземленную и изолированную от электромагнитных помех. Для контроля толщины адсорбированного на поверхности образца слоя воды, который оказывает существенное влияние на получаемую информацию, микроскоп был дополнен ячейкой управления влажностью, которая позволяла изменять относительную влажность воздуха в зоне образец–зонд от 25 до 85% в термостатированных условиях. Для минимизации влияния влажности на результаты измерений во всех экспериментах влажность сохраняли равной 30%. Образцы InAs(111)A размером

[¶] E-mail: valisheva@isp.nsc.ru

25 × 25 × 0.8 мм изучали в полуконтактном режиме работы атомно-силового микроскопа в частотном диапазоне колебаний кантилевера 150–250 кГц. Использовали стандартные кантилеверы с радиусом кривизны острия ~ 10 нм.

Оптические свойства, описываемые комплексным показателем преломления $N = n - ik$ (n — показатель преломления, k — коэффициент поглощения) исходных подложек InAs(111)A (n_s, k_s), анодных слоев (n_f, k_f) и их толщину (d_f) на InAs определяли методом спектральной эллипсометрии. Запись спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ осуществляли с помощью спектрального эллипсометра Эллипс-1771 (ИФП СО РАН) в диапазоне длин волн 250–1100 нм [8]. Спектральное разрешение прибора составляло 2 нм, время записи одного спектра не превышало 20 с. Угол падения луча света на образец составлял 70°. Использовали четырехзонную методику измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам. Многоугловые измерения для точного определения толщины пленок проводили на эллипсометре ЛЭФ-3М при длине волны 632.8 нм и значениях угла падения луча света на образец: $\varphi_0 = 50, 55 \dots 70^\circ$.

Решение обратной задачи эллипсометрии и расчет n_s, k_s, n_f, k_f, d_f осуществляли в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

где R_p, R_s — комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, — зависят от величин n_s, k_s, n_f, k_f, d_f . Подгонку экспериментальных значений эллипсометрических углов во всем спектральном диапазоне для m точек спектра осуществляли минимизацией функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [(\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{calc}})^2 + (\Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{calc}})^2], \quad (2)$$

где $\Delta_{\text{exp}}, \Psi_{\text{exp}}$ и $\Delta_{\text{calc}}, \Psi_{\text{calc}}$ — экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических углов.

Эллипсометрические измерения и расчеты проводили в следующей последовательности:

1) измерение $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для исходных подложек InAs(111)A и расчет дисперсионных зависимостей $n_s(\lambda), k_s(\lambda)$ для каждой точки спектра с использованием модели полубесконечной отражающей среды;

2) проведение многоугловых измерений при $\lambda = 632.8$ нм (предполагаемой области прозрачности слоев) и точное определение толщины исследуемых анодных слоев;

3) восстановление эффективных значений $n_f(\lambda), k_f(\lambda)$ слоев независимо для всех точек спектра с использованием модели однослойной отражающей системы с величинами $n_s(\lambda), k_s(\lambda)$, полученными в п. 1. Описание дисперсионных зависимостей $n_f(\lambda)$ и $k_f(\lambda)$ слоев прово-

дили с использованием модельных функций: полиномиальной Коши и степенной соответственно:

$$n_f(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4};$$

$$k_f(\lambda) = d + \frac{10^f}{\lambda^g};$$

$$N_f(\lambda) = n_f(\lambda) - k_f(\lambda)i. \quad (3)$$

Здесь a, b, c, d, f, g — коэффициенты.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено топографическое АСМ-изображение исходной поверхности эпитаксиальной структуры InAs(111)A (*a*) и профили рельефа (*b*) вдоль выделенных линий этой поверхности (кривая 1) и после анодного окисления в щелочном электролите без NH_4F (кривая 2) и кислотном с 15 г/л NH_4F (кривая 3) электролитах. При анализе данных о рельефе, полученных методом АСМ, учитывали дискретный характер рельефа: на представленных поверхностях визуализируются как моноатомные ступени, так и кластеры ступеней (линии, разделяющие соседние атомные слои). При рассмотрении характеристик шероховатости поверхности корректно сравнивать получаемые данные только с одинаковых по размеру областей. Так, для ступенчатых поверхностей кристаллов шероховатость может определяться гладкостью участков между моноатомными ступенями (террасами) и плотностью и шероховатостью самих ступеней. Уверенная визуализация моноатомных ступеней возможна при средней шероховатости террас не хуже, чем высота самих моноатомных ступеней. Анализ данных модульной шероховатости (среднего по модулям отклонения точек массива данных от средней плоскости) и визуализация на АСМ-изображениях моноатомных ступеней позволяют сделать вывод о том, что анодное окисление как в щелочном электролите без NH_4F , так и в кислотном с 15 г/л NH_4F существенно не изменяет морфологию поверхности подложки InAs. Макрошероховатость исходной поверхности (с учетом ступеней) сохраняется на уровне 0.5–0.7 нм. Вид этой поверхности после ее окисления в использованных электролитах практически не отличается от представленного на рис. 1, *a*. Полученные результаты показывают, что состав электролита не оказывает существенного влияния на шероховатость при анодном окислении поверхности InAs(111)A в используемых электролитах.

Полученную величину (0.5 нм) использовали для теоретической оценки влияния шероховатости изучаемых поверхностей InAs(111)A на точность определения оптических констант анодных слоев: измерение показателя преломления n_f и поглощения k_f . Для этого рельеф поверхности моделировали слоем, содержащим квадратные пирамиды, заполненные материалом подложки

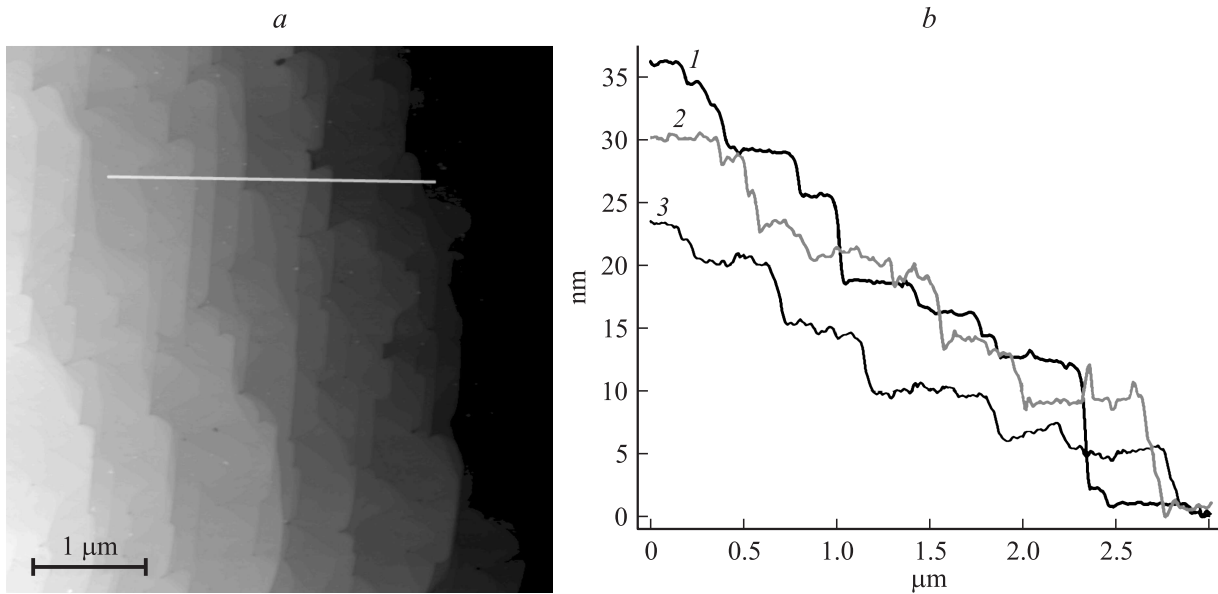


Рис. 1. 5×5 мкм топографическое АСМ-изображение исходной поверхности подложки InAs (111)А (а) и профили рельефа (b) вдоль выделенной линии исходной поверхности (1) и после анодного окисления в щелочном без NH_4F (2) и кислотном с 15 г/л NH_4F (3) электролитах.

с высотой и длиной основания, равной шероховатости поверхности, определенной методом АСМ, и плотно соприкасающимися основаниями друг с другом. Далее слой, описывающий рельеф, разбивался на множество подслоев определенной толщины. Дисперсия каждого подслоя описывалась двухкомпонентной смесью InAs + voids в рамках модели эффективной среды Бруггемана [9]. Расчет n_f и k_f оксидного слоя по моделям отражающей системы — однослойной без учета и мультислойной с учетом интерфейсного слоя, описывающего рельеф поверхности подложки, — показал, что расхождение в расчетных величинах Δn_f и Δk_f не превышает ~ 0.05 и ~ 0.03 соответственно. Поэтому в дальнейшей работе влияние рельефа поверхности подложки на определяемые оптические характеристики слоев в эллипсометрических расчетах не учитывали.

Спектральные зависимости эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, полученные для исходных подложек InAs, представлены на рис. 2 пунктирными линиями. Соответствующие дисперсионные зависимости $n_s(\lambda)$ и $k_s(\lambda)$ (без учета пленки естественного оксида на поверхности полупроводника), рассчитанные с использованием оптической модели полубесконечной отражающей среды, имеют характерные максимумы поглощения света при $\lambda = 272, 446, 490$ нм (рис. 3). Полученные кривые соответствуют зависимостям $n_s(\lambda)$ и $k_s(\lambda)$ для арсенида индия, описанным в работе [10].

В процессе анодного окисления поверхности InAs во всех использованных электролитах наблюдается увеличение угла Δ во всем изученном спектральном диапазоне. В качестве примера на рис. 2 представлены наблю-

даемые изменения $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для слоев, выращенных в кислотном электролите с 15 г/л NH_4F .

Эффективные значения показателя преломления n_f ($\lambda = 632.8$ нм) и толщины d_f слоев, полученные из данных эллипсометрических многоугловых измерений, представлены в таблице. Эти значения толщины использовали далее для восстановления дисперсионных зависимостей показателя преломления $n_f(\lambda)$ и погло-

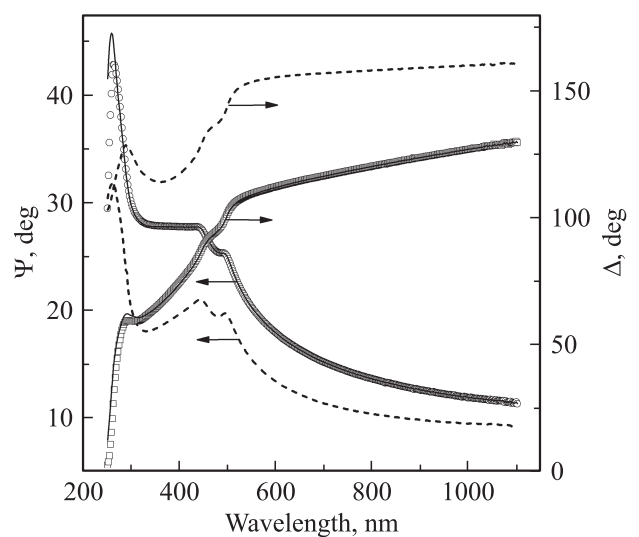


Рис. 2. Экспериментальные спектральные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ исходной поверхности InAs(111)А без анодного слоя (пунктирные линии) и после формирования анодного слоя ($d_f = 17.2$ нм) в кислотном электролите с 15 г/л NH_4F (точки). Сплошные линии — модельный расчет.

Значения толщины и показателя преломления анодных слоев (d_f, n_f) и параметры дисперсионной модели

Тип электролита	d_f , нм	n_f	Параметры дисперсионной модели					
			a	$b, (\times 10^{-4})$	$c, (\times 10^{-9})$	d	f	g
Щелочной	20.6	1.882	1.826	1.872	1.277	0.011	15.516	6.691
Щелочной с 24 г/л NH ₄ F	20.0	1.831	1.775	2.134	0.859	0.00776	15.467	6.716
Кислотный	23.3	1.802	1.746	1.993	1.077	0.00637	15.425	6.725
Кислотный с 15 г/л NH ₄ F	17.2	1.864	1.810	1.826	1.701	0.00817	15.487	6.703

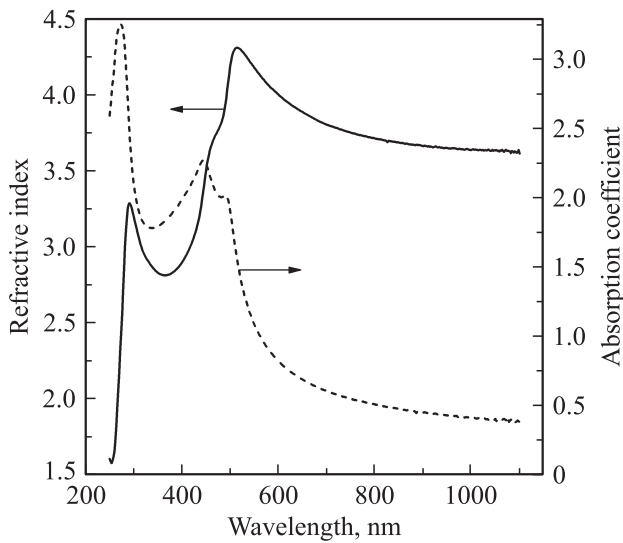


Рис. 3. Спектральные зависимости $n_s(\lambda), k_s(\lambda)$ для исходной поверхности InAs(111)A.

щения $k_f(\lambda)$ для изученных слоев (рис. 4). Из рис. 4 видно, что все пленки в исследуемом спектральном диапазоне характеризуются нормальными дисперсионными зависимостями. Они прозрачны при $\lambda > 400$ нм ($k_f \approx 0$). Коэффициент поглощения резко увеличивается при $\lambda < 300$ нм и достигает значений 0.32–0.43 при $\lambda = 250$ нм. С уменьшением длины волны эффективный показатель преломления незначительно увеличивается с 1.76–1.84 при 1100 нм до 1.9–2.0 при $\lambda \approx 400$ нм и резко возрастает при $\lambda < 400$ нм ($n_f = 2.31–2.48$ при $\lambda = 250$ нм).

Подобные зависимости хорошо описываются в рамках дисперсионной модели Коши, дополненной степенной зависимостью для описания кривой поглощения $k_f(\lambda)$ (3), параметры которой для изученных слоев представлены в таблице. Для всех слоев наблюдается соответствие рассчитанных на основе этой модели кривых $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ с экспериментальными значениями этих величин. На рис. 2 это показано для слоя, выращенного на InAs в кислотном электролите с 15 г/л NH₄F, химический состав которого резко отличается от состава других анодных слоев [5] (данные модельного расчета

представлены сплошной линией). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что компоненты, составляющие анодные слои, имеют близкие оптические характеристики, и для точного контроля толщины анодных слоев нет необходимости использовать сложные модели оптической системы. Используемая дисперсионная модель достаточно точно описывает оптические свойства анодных слоев на InAs. Этот вывод подтверждается наблюдаемой корреляцией между величинами толщины пленок, измеренных методом эллипсометрии и рассчитанных из данных РФЭС по времени ионного Ag⁺ травления, необходимого для полного удаления соответствующей анодной пленки.

Отсутствие в литературе данных о дисперсионных зависимостях оптических характеристик компонентов, образующих анодные слои на InAs (за исключением In₂O₃ [11]), затрудняет описание оптических свойств образующихся слоев в рамках модели эффективной среды. Результаты изучения химического состава этих

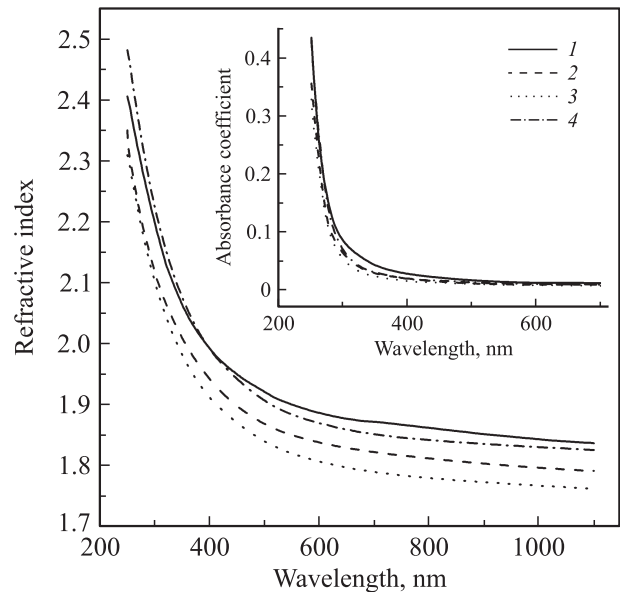


Рис. 4. Спектральные зависимости $n_f(\lambda), k_f(\lambda)$ для анодных слоев, выращенных в щелочном (1, 2) и кислотном (3, 4) электролитах без NH₄F (1, 3) и содержащих 24 (2) и 15 (4) г/л NH₄F.

слоев методом РФЭС [5] также не позволяют сделать однозначные выводы о влиянии состава слоев на их оптические свойства. Например, важной причиной, влияющей на дисперсионные зависимости оптических характеристик анодного окисла, может быть присутствие в анодных слоях ионов OH^- , которые не определяются методом РФЭС. Однако анализ совокупности полученных результатов с учетом влияния кислотности электролита на оптические свойства и химический состав анодных слоев на InAs [5] позволяет сделать вывод о том, что изменение соотношения кислорода и (или) OH-групп и фтора являются основными причинами, приводящими к изменению величины показателя преломления изученных слоев.

Слои, выращенные в щелочном электролите без NH_4F (щелочной слой), имеют наибольшие, а в кислотном электролите без NH_4F (кислотный слой) — наименьшие значения показателя преломления (рис. 4, кривые 1, 3). Различие значений n_f составляет примерно 0.1 во всем диапазоне длин волн. По данным РФЭС, оба слоя без фтора имеют одинаковый состав по толщине. Они состоят из In_2O_3 и As_2O_3 в соотношении ~ 1 . В кислотном электролите ($\text{pH} = 1.5$), состоящем из безводных органических растворителей (глицерин и изопропиловый спирт), содержащих 5% концентрированной ортофосфорной кислоты, содержание OH^- -ионов во много раз меньше, чем в щелочном электролите, представляющем собой водный раствор концентрированного аммиака ($\text{pH} = 11.5$) с этиленгликолем. Тогда большее значение показателя преломления щелочного слоя по сравнению с кислотным (рис. 4, кривые 1, 3) обусловлено встраиванием OH^- -ионов в щелочной слой с образованием гидратированных оксидов индия и мышьяка.

Добавление NH_4F в щелочной электролит приводит к уменьшению дисперсии образующегося фторсодержащего слоя (щелочной ФАС) по сравнению с щелочным слоем без фтора (рис. 4, кривые 1, 2) за счет образования оксифторидов индия и мышьяка при замещении фтором ионов OH^- , что снижает количество кислорода в слое. При этом соотношение концентраций F/O < 1.

Наоборот, низкая концентрация кислорода приводит к увеличению дисперсии слоя, выращенного во фторсодержащем кислотном электролите (кислотный ФАС), по сравнению со слоем без фтора (рис. 4, кривые 3, 4). При этом зависимости $n_f(\lambda)$ практически совпадают, хотя составы слоев резко различаются. Щелочной слой состоит из оксидов индия и мышьяка, равномерно распределенных по толщине. Состав кислотного ФАС за счет высокой концентрации фтора и накопления его у поверхности InAs значительно изменяется по толщине. Только на поверхности анодного слоя образуются оксифториды индия и мышьяка, в которых содержание кислорода превышает содержание фтора. В объеме соотношение F/O $\gg 1$, что приводит к образованию оксифторида индия, в котором количество фтора превышает количество кислорода. Низкая концентрация кислорода приводит к увеличению содержания

элементарного мышьяка ($\sim 10\%$) в кислотном ФАС по сравнению с щелочным слоем ($\sim 2\%$). У поверхности InAs фторсодержащий кислотный слой состоит только из фторида индия [5].

4. Заключение

Методами атомно-силовой микроскопии и спектральной эллипсометрии изучено влияние состава электролита на морфологию поверхности и дисперсионные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения анодных слоев толщиной ~ 20 нм на InAs(111)A. Показано, что анодное окисление в электролитах различного состава практически не изменяет морфологию поверхности исходных подложек InAs. Несмотря на наблюдаемое значительное различие в химическом составе и неоднородности его по толщине, дисперсионные зависимости $n_f(\lambda)$, $k_f(\lambda)$ для анодных слоев на InAs толщиной ~ 20 нм в диапазоне длин волн 250–1100 нм различаются мало. Экспериментальные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для слоев, выращенных в электролитах различной химической природы, с высокой точностью описываются в рамках модели однослойной однородной отражающей среды на поглощающей подложке. Следовательно, толщина анодных слоев, независимо от состава электролита, может контролироваться методом эллипсометрии с высокой точностью.

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования „Наноструктуры“ при ИФП СО РАН.

Список литературы

- [1] Г.Л. Курьшев, А.П. Ковчавцев, В.М. Базовкин. В сб.: *Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона*, под ред. С.П. Синицы (Новосибирск, Наука, 2001) с. 10.
- [2] Н.А. Валишева, Н.А. Корнюшкин, Г.Л. Курьшев, А.П. Ковчавцев. ФТП, **30** (5), 914 (1996).
- [3] Н.А. Валишева, Т.А. Левцова, Л.М. Логвинский. Поверхность, № 11, 53 (1999).
- [4] N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, I.P. Prosvirin, T.A. Levtsova, E.E. Rodjakina, A.V. Kovchavcev. Appl. Surf. Sci., **256**, 5722 (2010).
- [5] Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко, И.П. Просвирин, А.В. Калинин, В.А. Голяшов, Т.А. Левцова, В.И. Бухтияров. ФТП, **46** (4), 569 (2012).
- [6] В.А. Антонов, В.И. Пшеницын. Опт. и спектр., **56** (1), 146 (1984).
- [7] Л.С. Брагинский, И.А. Гилянский, С.Н. Свиташева. ДАН, **293** (5), 1097 (1987).
- [8] С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев, В.А. Швеиц, В.Ю. Прокопьев. ПТЭ, **2**, 160 (2007).
- [9] D. Stroud. Phys. Rev. B, **12** (8), 3368 (1975).
- [10] S. Adachi. *Optical Constants of Crystalline, Amorphous Semiconductors: Numerical data and Graphical Information* (Boston–Dordrecht–London, Kluwer Academic Publishers, 1999).
- [11] K.N. Rao, S. Kashyap. Surf. Rev. Lett., **13** (2), 221 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

Study of morphology and optical properties of anodic oxide layers on InAs(111)A

* Rzhanov Institute of Semiconductors Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

+ State University of Novosibirsk,
630090 Novosibirsk, Russia

*N.A. Valisheva**, *V.N. Kruchinin**,
*O.E. Tereshchenko***+, *A.S. Kozhukhov**,
*T.A. Levtsova**, *S.V. Rykhliitskiy**, *D.V. Sheglov**

Abstract The morphology and dispersion dependences of refractive index and absorption index of anodic layers on InAs(111)A (thicknesses ~ 20 nm) were studied by atomic force microscopy and spectral ellipsometry. The anodic layers grown on InAs in various composition electrolytes preserve the initial surface flatness. The dispersion dependences of optical parameters of layers with different chemical composition were found to be similar. It is allowed to use optical model of single layer uniform isotropic film on absorptive substrate for determination of the thickness of anodic layers on InAs with high precision by ellipsometry method.