

## Формирование анодных слоев на InAs(111)A. Исследование химического состава

© Н.А. Валишева<sup>†¶</sup>, О.Е. Терещенко<sup>+\*</sup>, И.П. Просвирин<sup>‡</sup>, А.В. Калинин<sup>‡</sup>, В.А. Голяшов<sup>\*</sup>, Т.А. Левцова<sup>+</sup>, В.И. Бухтияров<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Институт физики полупроводников им А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>‡</sup> Институт катализа им Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup> Новосибирский государственный университет, 603090 Новосибирск, Россия

(Получена 25 августа 2011 г. Принята к печати 3 октября 2011 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучен химический состав анодных слоев (толщиной  $\sim 20$  нм), выращенных на InAs(111)A в щелочном и кислотном электролитах, не содержащих и содержащих  $\text{NH}_4\text{F}$ . Показано, что состав фторсодержащих слоев определяется соотношением концентраций ионов фтора и гидроксидов в электролите, а также процессами диффузии, протекающими в растущем слое. Фтор накапливается на границе раздела анодный слой/InAs. Окисление InAs в кислотном электролите с низкой концентрацией кислорода и высокой концентрацией  $\text{NH}_4\text{F}$  приводит к формированию анодных слоев с высоким содержанием фтора, элементного мышьяка и образованию бескислородной границы раздела  $\text{InF}_x/\text{InAs}$ . Фторсодержащие слои, выращенные в щелочном электролите с высокой концентрацией  $\text{O}^{2-}$  и (или)  $\text{OH}^-$ -групп, содержат примерно в 3 раза меньше фтора и состоят из оксифторидов индия и мышьяка. Не выявлено различия в составе слоев, выращенных в обоих электролитах без фтора.

### 1. Введение

Известно, что электронные свойства границы раздела диэлектрик/полупроводник  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  определяются ее составом и строением. Установление корреляции между этими параметрами является важной задачей, позволяющей выяснить природу поверхностных состояний (ПС) и механизм формирования идеальной границы раздела, который, несмотря на достигнутые успехи в технологии пассивации поверхности полупроводников типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , до настоящего времени однозначно не установлен. Прогресс в технологии создания микроэлектронных приборов на базе структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП структур) на бинарных соединениях типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  с химически инертными диэлектриками ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) достигается пассивацией поверхности полупроводника различными способами [1–4], снижающими плотность ПС на границе диэлектрик/ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . В частности, тонкий (15 нм) фторсодержащий анодный слой (ФАС) на поверхности InAs(111)A обеспечивает плотность состояний в МДП структурах  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{InAs}(111)\text{A} < 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . При анодном окислении InAs в электролитах без  $\text{NH}_4\text{F}$  формируется граница раздела анодного слоя (АС) с InAs(111)A, имеющая плотность состояний  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$  [5]. Электрофизические параметры МДП структур с фторсодержащим АС определяются концентрацией фторсодержащего реагента ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), которая при использовании водного щелочного электролита на 2 порядка выше, чем в случае кислотного безводного электролита. При этом

параметры структур с анодным слоем без фтора не зависят от состава электролита [6].

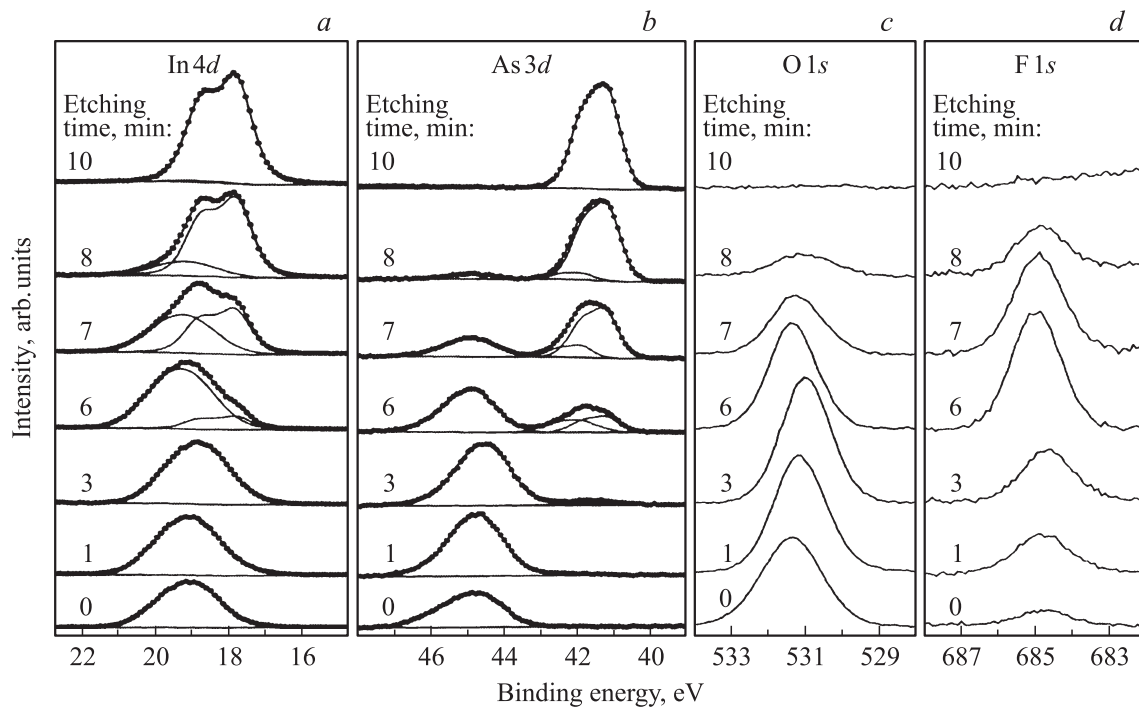
Известно, что анодное окисление полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  — это сложный многостадийный процесс с множеством последовательных и конкурирующих реакций, протекающих в двойном электрическом слое на границе раздела полупроводник/электролит и в растущей анодной пленке, который определяет состав образующегося слоя. Для выяснения механизма влияния фтора на электронные свойства границы раздела ФАС/InAs(111)A необходимо знание химического состава слоев.

В данной работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен химический состав анодных слоев толщиной  $\sim 20$  нм на InAs(111)A. Слои выращивались в щелочном и кислотном электролитах без  $\text{NH}_4\text{F}$  и содержащих 24 и 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  соответственно.

### 2. Методика эксперимента

Анодные слои выращивали на эпитаксиальных структурах InAs(111)A *n*-типа проводимости с концентрацией электронов  $(1-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (ЭСАИ-35-10). Перед окислением подложки обезжиривали в смеси моноэтаноламина с перекисью водорода (1:1), промывали водой и сушили аргоном. Анодное окисление проводили при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке в гальваническом режиме при плотности тока 0.25 и 0.1  $\text{мА/см}^2$  для щелочного и кислотного электролитов соответственно. В качестве щелочного электролита ( $\text{pH} = 11.5$ ) использовали концентрированный водный раствор аммиака в этиленгликоле в объемном соотно-

¶ E-mail: valisheva@thermo.isp.nsc.ru



**Рис. 1.** РФЭ-спектры линий In 4d (a), As 3d (b), O 1s (c) и F 1s (d) на исходной поверхности ФАС, выращенного на поверхности InAs(111)А в щелочном электролите с 24 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  без травления и при последующем травлении ионами аргона (время травления  $t = 1, 3, 6, 7, 8, 10$  мин).

шении 1 : 5, в качестве кислотного ( $\text{pH} = 1.5$ ) — смесь концентрированной ортофосфорной кислоты, изопропилового спирта и глицерина в объемном соотношении 5 : 65 : 30. Изучали состав слоев толщиной  $\sim 20$  нм, выращенных в электролитах без  $\text{NH}_4\text{F}$  и содержащих 24 и 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  для щелочного и кислотного электролитов соответственно. Толщину слоев оценивали методом эллипсометрии. Измерения проводили на эллипсометре ЛЭФ-3М с длиной волны излучения 632.8 нм при угле  $55^\circ$ . Расчет толщины проводили по модели однородной пленки на подложке с комплексным показателем преломления  $N_{\text{sub}} = 3.898 - j0.683$ .

Эксперименты по изучению состава слоев проводили на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с полусферическим анализатором РНОIBOS-150-MCD-9 и рентгеновским монохроматором FOCUS-500 (излучение  $\text{AlK}\alpha$ , энергия фотона  $h\nu = 1486.74$  эВ, мощность 200 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней  $\text{Au}4f_{7/2}$  (84.00 эВ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932.67 эВ). Энергия связи и полная ширина на полувысоте (ПШПВ) представлены с точностью 0.05 эВ. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры исследуемых образцов сравнивались со спектрами реперных образцов (In,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InF}_3$ , As,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$ ). Применяли разложение спектров в областях In 3d, As 3d, O 1s, C 1s, F 1s, P 2p на индивидуальные составляющие с вычитанием фона по методу Ширли. Обработку экспериментальных результатов с количественным определе-

нием долей элементов проводили с помощью программы XPSpeak v.4.1. Отношение атомных концентраций элементов рассчитывали из интегральной интенсивности фотоэлектронных пиков с учетом фактора атомной чувствительности. Травление ионами аргона проводили с помощью ионной пушки IQE 11/35 с энергией ионов аргона 1.2 кВ, плотность тока составляла  $2 \text{ мкА/см}^2$ . Давление в аналитической камере анализа не превышало  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Состав анодных слоев на InAs(111)A, выращенных в щелочном электролите

На рис. 1 приведены РФЭ-спектры линий In 4d, As 3d, O 1s и F 1s поверхности InAs(111)A после анодного окисления в щелочном электролите, содержащем 24 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , и с последующим травлением анодного слоя ионами аргона. На исходной поверхности ФАС положение линий с энергиями связей  $E_b(\text{In}4d) = 18.85$  эВ и  $E_b(\text{As}3d) = 44.85$  эВ (рис. 1, a, b, время травления 0 мин) соответствует оксиду индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) и оксидам мышьяка ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) [7]. Линия As 3d имеет ширину на полувысоте 2.05 эВ и асимметричную форму при больших энергиях связи, что свидетельствует о присутствии мышьяка со степенью окисления 3+ и 5+.

В спектрах In 4d и As 3d (рис. 1, a, b, время травления 0 мин) исходной поверхности ФАС отсутствуют линии,

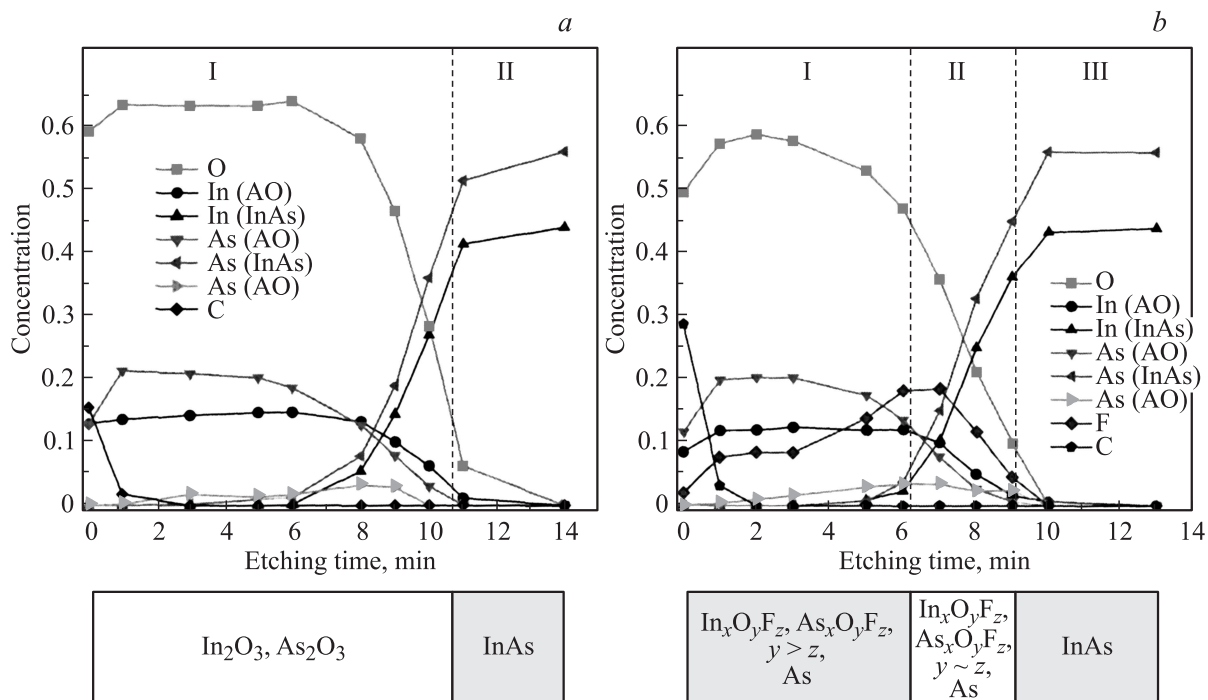


Рис. 2. Профили распределения элементного состава слоев, полученных анодным окислением InAs(111)A в щелочном электролите без  $\text{NH}_4\text{F}$  (a) и содержащем 24 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (b). АО — анодный окисел.

принадлежащие соединению InAs, поскольку толщина слоя ( $\sim 17$  нм) значительно превышает длину свободного пробега фотоэмитированных электронов с уровней In 4d и As 3d (длина волны  $\lambda \approx 2.5$  нм). Количество кислорода значительно превышает количество фтора (рис. 1, c, d). Присутствует также углерод в количестве около 0.5 монослоя, который полностью удаляется после 1 мин травления ионами аргона.

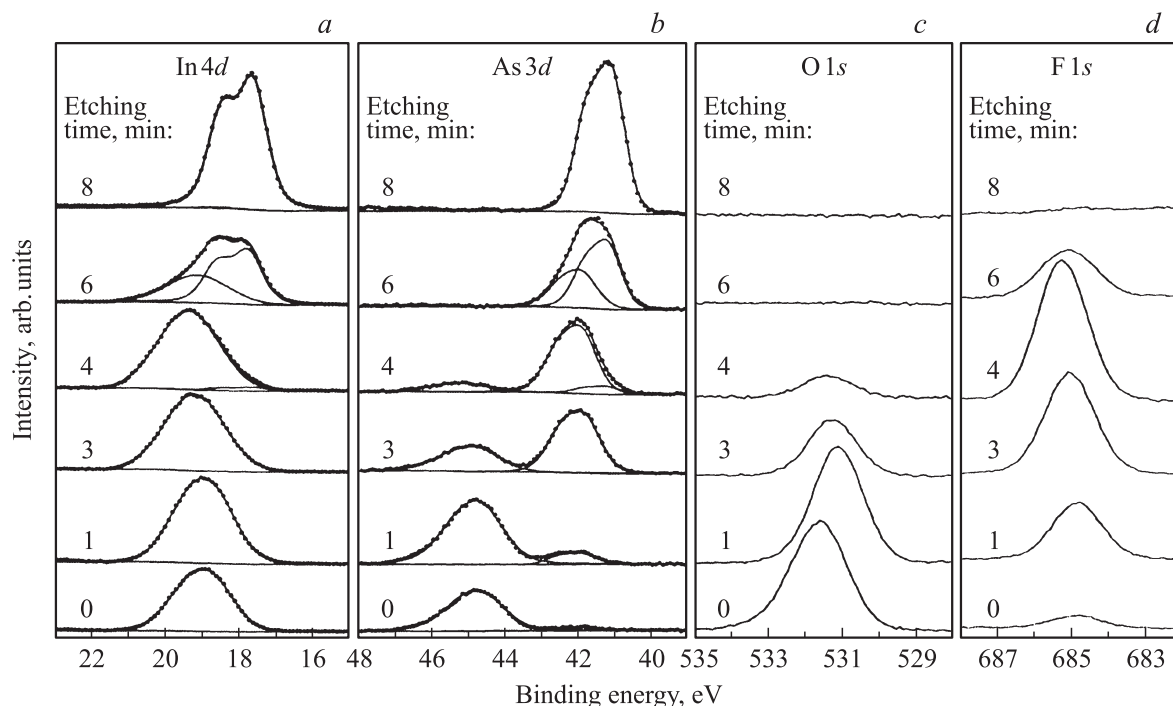
Последовательное ионное травление фторсодержащего слоя (до 7 мин) приводит к появлению объемных компонент InAs в линиях In 4d и As 3d, к уменьшению интенсивности линии кислорода O 1s и увеличению интенсивности линии фтора F 1s. При дальнейшем увеличении времени травления интенсивность линий кислорода и фтора уменьшается, и после 10 мин в спектре наблюдаются только объемные компоненты арсенида индия In 4d и As 3d с энергиями связи 17.65 и 41.10 эВ соответственно. Из рис. 1, a, b видно, что после 6–7 мин травления линии In 4d и As 3d окисленных компонент индия и мышьяка смещаются в сторону больших значений энергии связи. Химический сдвиг окисленной компоненты мышьяка As 3d составляет 3.9 эВ и превышает химический сдвиг линии мышьяка в соединении  $\text{As}_2\text{O}_3$ , однако он меньше, чем в соединении  $\text{As}_2\text{O}_5$  [7]. Это, вероятно, связано с образованием оксифторидов мышьяка переменного состава ( $\text{As}_x\text{O}_y\text{F}_z$ ).

Разложение линий на составляющие позволяет также выделить в линии As 3d компоненту с энергией 41.80 эВ, которая относится к связи As–As [7]. Наличие связи As–As говорит о присутствии элементного мышьяка во

фторсодержащем слое [7,8]. Наблюдаемый химический сдвиг в сторону больших значений энергии связи окисленной компоненты линии In 4d при 6–7 мин травления также можно отнести к образованию оксифторида натрия ( $\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$ ). На образование связей, в которых участвуют как кислород, так и фтор, указывает смещение линии O 1s в большие энергии связи при том же времени травления. Быстрое убывание интенсивности линии кислорода O 1s и столь же быстрое возрастание линий объемных компонент In и As говорит о резкой границе раздела ФАС/InAs, сформированной в щелочном электролите, что согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии поверхности InAs с ФАС толщиной  $\sim 5$  нм [7].

Для установления влияния фтора на химический состав анодных слоев на InAs был исследован состав слоя, выращенного в щелочном электролите без  $\text{NH}_4\text{F}$ . Обнаружено, что эти слои состоят из оксидов трехвалентного индия и мышьяка ( $\text{In}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3$ ), распределение которых однородно по толщине АС со стехиометрическим соотношением, близким к 1 (рис. 2, a). Быстрое убывание интенсивности линии кислорода O 1s и столь же быстрое возрастание объемных компонент In и As говорит о резкой границе раздела АС/InAs.

Слой, выращенный на InAs(111)A во фторсодержащем электролите, состоит из оксифторидов индия и мышьяка (рис. 2, b). Видно, что увеличение количества фтора с увеличением времени травления сопровождается уменьшением количества кислорода. Во фторсодержащем слое можно выделить две области: область I,



**Рис. 3.** РФЭ-спектры линий In 4d (a), As 3d (b), O 1s (c) и F 1s (d) на исходной поверхности ФАС, выращенного на поверхности InAs(111)A в кислотном электролите с 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  без травления и при последующем травлении ионами аргона (время травления  $t = 1, 3, 4, 6, 7, 8$  мин).

в которой концентрация кислорода значительно больше концентрации фтора и, следовательно, оксифториды мышьяка и индия содержат меньше фтора ( $y > z$ ); прилегающая к полупроводнику область II, в которой уменьшение количества кислорода сопровождается увеличением содержания фтора. Максимальная концентрация фтора достигается вблизи границы раздела ФАС/InAs. Фтор существенно не влияет на количество элементного мышьяка в слоях, содержание которого не превышает 4%.

### 3.2. Состав анодных слоев на InAs(111)A, выращенных в кислотном электролите

На рис. 3 приведены линии в РФЭ-спектрах In 4d, As 3d, O 1s и F 1s поверхности InAs(111)A после анодного окисления в кислородном электролите, содержанием 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , и с последующим травлением ионами аргона (время травления соответственно  $t = 0, 1, 3, 4, 6, 8$  мин). На исходной поверхности линии с энергиями связи  $E_b(\text{In } 4d) = 19.00$  эВ и  $E_b(\text{As } 3d) = 44.85$  эВ соответствуют соединениям оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) и мышьяка ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) [7]. В линиях In 4d и As 3d отсутствуют компоненты, принадлежащие объемному соединению InAs, поскольку толщина анодного оксида ( $\sim 20$  нм) значительно превышает длину свободного пробега фотоэмитированных электронов с уровней In 4d и As 3d ( $\lambda \approx 2.5$  нм). После 1 мин травления в спектре As 3d появляется линия с энергией  $\sim 42$  эВ, принадлежащая элементному As (связь As–As), поскольку химический

сдвиг этой компоненты относительно линии As 3d в In–As составляет 0.7–1.0 эВ в большие энергии связи [7,8].

Последовательное травление анодного слоя (до 4 мин травления) приводит к сдвигу линий In 4d и As 3d в сторону больших значений энергии связи на величину 0.35 и 0.5 эВ для индия и мышьяка соответственно. Положение линии As 3d элементного мышьяка с энергией связи 42.0 эВ не изменяется. Область времен травления (3–4 мин), в которой наблюдается сдвиг окисленных компонент In и As в большие значения энергии связи, а также уширение этих пиков, соответствует максимальному распределению количества фтора в слое (рис. 3, c, d). При этом интенсивность линии As 3d окисленного мышьяка уменьшается, а элементного мышьяка увеличивается (рис. 3, b). При времени травления  $> 5$  мин линии In 4d окисленного индия и As 3d элементного мышьяка (рис. 3, a, b) смещаются в область меньших значений энергии связи. Разложение этих линий на компоненты показывает, что в спектрах In 4d и As 3d присутствуют линии с энергиями связей 17.55 и 41.0 эВ, принадлежащие объемным компонентам In 4d и As 3d в InAs соответственно [7,8].

Линия O 1s (рис. 3, c) при ионном травлении  $\text{Ag}^+$  монотонно уменьшается и после 5 мин не детектируется, в то время как интенсивность линии F 1s до 4 мин травления увеличивается, а при дальнейшем уточнении анодного слоя уменьшается (рис. 3, d). Из рис. 3 видно, что после 4 мин травления в спектрах отсутствуют ли-

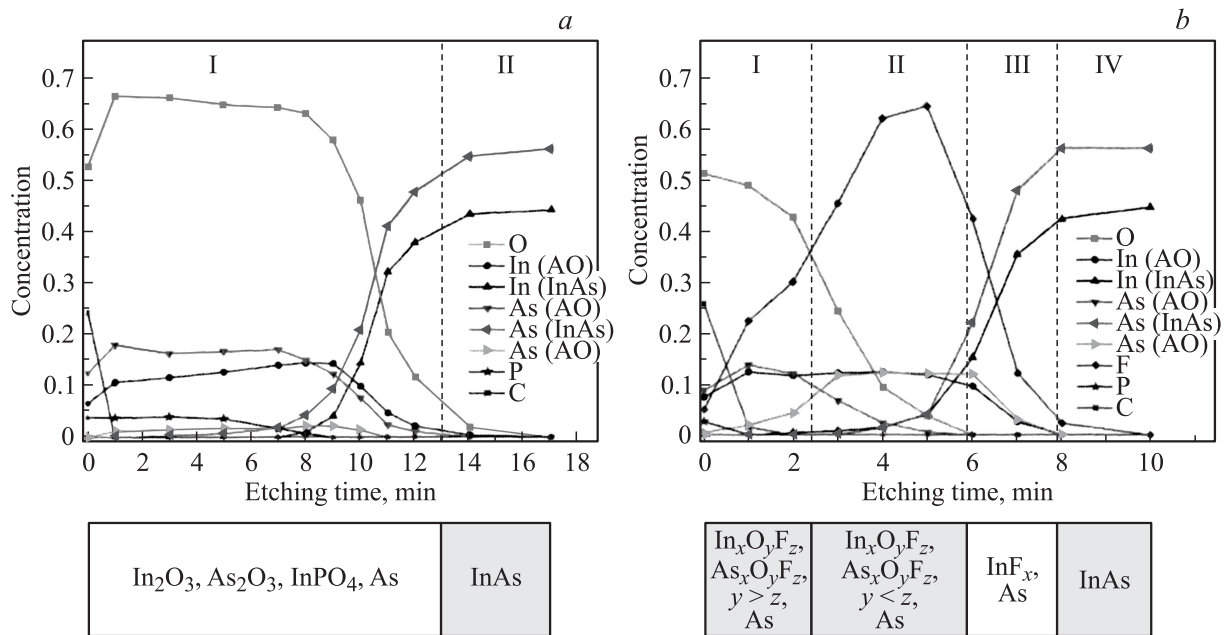


Рис. 4. Профили распределения элементного состава в анодных слоях, полученных окислением InAs(111)A в кислотном электролите без  $\text{NH}_4\text{F}$  (a) и содержащем 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (b). АО — анодный окисел.

ния кислорода и линия, соответствующая окисленному мышьяку. Присутствует фтор, а линия  $\text{In}4d$  уширена и сдвинута в область больших значений энергии связи за счет химически сдвинутой компоненты  $\text{In}-\text{F}$  [7]. Полное удаление анодного слоя и выход на атомарно-чистую поверхность InAs(111)A происходят за время травления ионами аргона  $\sim 7$  мин.

Изучение распределения состава слоя по толщине, выращенного на InAs в кислотном электролите без  $\text{NH}_4\text{F}$ , показало, что он, так же как слой, сформированный в щелочном электролите без фторида аммония (рис. 2, a), является однородным по толщине (рис. 4, a) примерно с таким же содержанием элементного мышьяка (с максимумом распределения  $\sim 4\%$  на 9-й минуте травления). Отношение содержания оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$  также близко к 1. Наличие фосфора в приповерхностной области анодного слоя ( $\sim 4\%$ ) связано с присутствием в кислотном электролите ортофосфорной кислоты. После 6 мин травления фосфор не детектируется. Быстрое убывание интенсивности линии кислорода  $\text{O}1s$  и столь же быстрое возрастание объемных компонент In и As говорят о резкой границе раздела  $\text{As}/\text{InAs}$ . Время выхода на границу раздела составляет  $\sim 11$  мин.

Сравнение полученных профилей распределения для электролитов различного химического состава (рис. 2, 4), показывает значительное отличие состава анодного слоя на InAs, выращенного в кислотном электролите с 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (рис. 4, b), по сравнению с составом слоев, сформированных в этом электролите без  $\text{NH}_4\text{F}$  (рис. 4, a) и фторсодержащем щелочном электролите (рис. 2, b).

Резкое увеличение количества фтора при ионном травлении фторсодержащего слоя, выращенного в кислотном электролите, сопровождается уменьшением количества кислорода. Максимальная концентрация фтора наблюдается вблизи границы раздела ФАС/InAs ( $\sim 5$  мин), и непосредственно на границе ( $\sim 6.5$  мин) количество фтора остается значительным, тогда как кислород не детектируется. Это показывает, что химически сдвинутая компонента линии  $\text{In}4d$  на границе раздела (рис. 3, a, б мин) принадлежит фториду индия ( $\text{InF}_x$ ). При этом химически сдвинутая компонента мышьяка практически исчезает после 4 мин травления, что означает отсутствие оксида мышьяка на границе раздела ФАС/InAs. Уменьшение количества окисленного мышьяка сопровождается увеличением содержания элементного мышьяка в оксидном слое, максимальная концентрация которого соответствует максимальному содержанию фтора. Отметим также в 2 раза меньшее количество фосфора во фторсодержащем слое (рис. 4, b) по сравнению с анодным окислом без фтора, выращенным в кислотном электролите, который не детектировался уже после 1 мин травления.

Таким образом, добавление  $\text{NH}_4\text{F}$  в кислотный электролит приводит к формированию анодного слоя с резко отличающимся составом по сравнению со слоями, выращенными в других изученных электролитах. Приповерхностная область анодного слоя (рис. 4, b, область I) состоит из оксифторидов индия и мышьяка в соотношении, примерно равном 1. В объеме фторсодержащего слоя (область II) содержатся значительно большее количество оксифторида индия ( $\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$ ), по сравнению с оксифторидом мышьяка ( $\text{As}_x\text{O}_y\text{F}_z$ ), а также элементный



мышьяк. Соотношение концентраций кислорода и фтора показывает, что область II образована оксифторидами индия и мышьяка с более низким содержанием кислорода по сравнению с областью I. Прилегающий к поверхности InAs слой (область III) состоит в основном из фторида индия  $\text{InF}_x$  ( $x \approx 3$ ) и элементного мышьяка.

#### 4. Обсуждение

Полученные результаты показывают, что выявленные различия в химическом составе анодных слоев, выращенных на InAs(111)A в изученных электролитах, определяются анионным составом электролита, а также особенностями процессов массопереноса ионов полупроводника, анионов электролита в растущем слое и термодинамическими свойствами образующих анодный слой соединений.

В наибольшей степени это проявляется для анодного слоя, выращенного в кислотном электролите с 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (кислотный фторсодержащий анодный слой). Незначительное содержание воды, которая является источником кислорода в этом безводном электролите, содержащем большое количество ионов фтора, приводит к формированию анодного слоя с низким содержанием кислорода. Различие в скоростях диффузии элементов, формирующих анодный слой, определяет изменение химического состава по толщине. Более высокая скорость диффузии меньших по размеру атомов мышьяка (0.058 нм) по сравнению с атомами индия (0.080 нм) в сочетании с более высокой скоростью диффузии движущегося в противоположном направлении фтора по сравнению с кислородом приводит к накоплению фтора у поверхности полупроводника и образованию границы раздела  $\text{InF}_3/\text{InAs}(111)\text{A}$  [9,10]. Термодинамические данные подтверждают этот вывод: в отсутствие кислорода фтор в системе In–As–F образует твердые соединения только с индием [11]. Связи фтора с мышьяком в аморфном оксидном слое, если и образуются, то в количестве ниже предела обнаружения используемого метода анализа. Поэтому количество элементного мышьяка в кислотном ФАС в несколько раз выше, чем в остальных изученных слоях.

Присутствие фосфора указывает на образование фосфата индия в слоях, выращенных в кислотном электролите, содержащем ортофосфорную кислоту. Так как из-за большого размера ( $\sim 0.3$  нм) ион  $\text{PO}_4^{3-}$  не встраивается в растущий анодный слой [12,13], фосфор в небольшом количестве обнаруживается только в приповерхностном слое анодного оксида. Уменьшение концентрации фосфора в кислотном ФАС указывает на определяющее влияние кинетических факторов на состав образующегося слоя. В процессе роста анодного слоя из-за высокой концентрации меньшие по размеру ионы фтора (0.133 нм) за счет их большей скорости диффузии вытесняют фосфат-анионы. Поэтому фосфор обнаруживается только на поверхности кислотного ФАС в количестве,

в  $\sim 2$  раза меньшем, чем в кислотном АС без фтора, несмотря на большую энергию образования  $\text{InPO}_4$  ( $\Delta H_{298} = -1404.06$  кДж/моль) по сравнению с энергией образования  $\text{InF}_3$  ( $\Delta H_{298} = -1030$  кДж/моль [14]).

Существенно меньшее количество фтора в анодных слоях, выращенных в щелочном электролите с  $\text{NH}_4\text{F}$ , показывает влияние  $\text{OH}^-$ -групп, концентрация которых в щелочном электролите на несколько порядков больше ( $\text{pH} = 11.5$ ), чем в кислотном электролите ( $\text{pH} = 1.5$ ). Встраиваясь в растущий в щелочном электролите слой [15], они приводят к образованию фторсодержащего анодного слоя, состоящего из оксифторидов индия и мышьяка с более высоким содержанием кислорода. Обнаруженное во фторсодержащих слоях, сформированных в электролитах с резко различающейся концентрацией гидроксидов, значительное различие в количестве кислорода указывает на то, что слои, выращенные в кислотном электролите без фтора, состоят из безводных оксидов индия и мышьяка ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Слои, выращенные в щелочном электролите, содержат  $\text{OH}^-$ -группы.

Сопоставление представленных выше результатов по изучению влияния фтора на состав пассивирующих анодных слоев на поверхности InAs при формировании границы раздела в МДП структурах  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--InAs}(111)\text{A}$  и их электрофизических параметров [6] показывает, что причиной снижения плотности поверхностных состояний на границе раздела <фторсодержащий анодный слой>/InAs(111)A является замещение кислорода фтором.

#### 5. Заключение

Методом РФЭС изучено распределение элементного состава по толщине в анодных слоях ( $\sim 20$  нм), выращенных на InAs(111)A в щелочном водном и кислотном безводном электролитах без  $\text{NH}_4\text{F}$  и содержащих 24 и 15 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  соответственно. Показано, что состав слоев определяется анионным составом электролита, а также процессами диффузии, протекающими в растущем оксидном слое. Соотношение концентраций ионов фтора и кислорода в электролите определяет состав фторсодержащих слоев. Окисление InAs в кислотном безводном электролите с низкой концентрацией кислорода и высокой концентрацией  $\text{NH}_4\text{F}$  приводит к формированию анодных слоев с высоким содержанием фтора, элементного мышьяка и образованию бескислородной границы раздела  $\text{InF}_x/\text{InAs}$ . Фторсодержащие слои, выращенные в щелочном водном электролите с высокой концентрацией  $\text{O}^{2-}$  и (или)  $\text{OH}^-$ -групп, содержат примерно в 3 раза меньше фтора и состоят из оксифторидов индия и мышьяка. Фтор накапливается на границе раздела ФАС/InAs. Не выявлено различия в составе слоев, выращенных в обоих электролитах без фтора.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН (№ 99).

## Список литературы

- [1] S. Sinharoy. *Thin Sol. Films*, **187** (2), 231 (1990).
- [2] Н.Н. Берченко, Ю.В. Медведев. *Успехи химии*, **63** (8), 655 (1994).
- [3] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. *ФТП*, **32** (11), 1281 (1998).
- [4] Н. Hasegawa, М. Akazawa. *Appl. Surf. Sci.*, **254** (24), 8005 (2008).
- [5] Н.А. Валишева, Н.А. Корнюшкин, Г.Л. Курышев, А.П. Ковчавцев. *ФТП*, **30** (5), 914 (1996).
- [6] Н.А. Валишева, А.А. Гузев, А.П. Ковчавцев, Г.Л. Курышев, Т.А. Левцова, З.В. Панова. *Микроэлектроника*, **38** (2), 99 (2009).
- [7] N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, I.P. Prosvirin, T.A. Levtsova, E.E. Rodjakina, A.P. Kovchavtsev. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5722 (2010).
- [8] O.E. Tereshchenko, D. Paget, A.C.H. Rowe, V.L. Berkovits, P. Chiaradia, B.P. Doyle, S. Nannarone. *Surf. Sci.*, **603**, 518 (2009).
- [9] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
- [10] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **49** (6), 363 (2008).
- [11] *Фтор и его соединения*, под ред. Дж. Саймонса (М., Изд-во иностр. лит., 1953) т. 1, с. 39, 91.
- [12] P. Schmuki, R.J. Hussey, G.I. Sproule, Y. Tao, Z.R. Wasilewski, J.P. McCaffrey, M.J. Graham. *Corrosion Sci.*, **41** (8), 1467 (1999).
- [13] А.Г. Бетехтин. *Курс минералогии* (М., Гос. изд-во геол. лит., 1951) с. 267.
- [14] С.П. Яценко. *Индий. Свойства и применение* (М., Наука, 1987) с. 12.
- [15] С.Л. Григорович, А.С. Волков, А.П. Лоцман, А.К. Афанасьев. *Электрон. техн. Материалы*, № 3 (152), 39 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

## Formation of anodic layers on InAs(111)A. Study of chemical composition

N.A. Valisheva<sup>+</sup>, O.E. Tereshchenko<sup>+\*</sup>, I.P. Prosvirin<sup>‡</sup>, A.V. Kalinkin<sup>‡</sup>, V.A. Goljashov<sup>\*</sup>, T.A. Levtsova<sup>+</sup>, V.I. Buchtayarov<sup>‡</sup>

<sup>+</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>‡</sup> Borekov Institute of Catalysis, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>\*</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** Chemical composition of anodic layers (~ 20 nm) grown on InAs(111)A in alkaline and acid electrolytes with and without NH<sub>4</sub>F has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that fluorinated layer composition is determined by fluorine and hydroxyl ions ratio in electrolyte and diffusion processes in growing layer. Fluorine is accumulated on fluorinated anodic layer/InAs interface. Oxidation in acid electrolyte with low oxygen and high fluorine concentrations leads to the formation of oxygen-free InF<sub>x</sub>/InAs interface with high amount of fluorine and elemental arsenic. The interface formed in alkaline electrolyte with high concentration of O<sup>2-</sup> and/or OH<sup>-</sup> ions contains three times less of fluorine and consist of indium and arsenic oxyfluorides. There is no difference found in the oxide layer composition grown in the electrolytes without fluorine.