

Получение и исследование анодных оксидных плёнок и фотодиодных структур на основе антимонида индия

Е. А. Кожаринова, Н. И. Батырев, Л. А. Костышина, Е. В. Умникова

Выращены анодные оксидные плёнки на подложках InSb в электролитах на основе гидроксида калия, персульфата аммония и сернистого натрия. Изготовлены фоточувствительные элементы и проведена их термообработка. По измеренным ВАХ $p-n$ -переходов установлено, что высокое качество изделий, соизмеримое с базовым (Na_2S) вариантом, формируется в электролите на основе персульфата аммония. Показана возможность увеличения предела термической стойкости фотодиодных структур InSb до 190°C при использовании этого электролита.

Ключевые слова: фотодиод, структура, антимонид индия, электролит, анодная оксидная плёнка, АОП, качество плёнок, пробивное напряжение, темновой ток, термостойкость.

Введение

Усложнение элементной базы и технологии изготовления фотоприёмных устройств (ФПУ) [1, 2] сопровождается требованием повышения их надёжности. Для регистрации излучения в ИК-области спектра (3–5 мкм) широко используются фотодиоды (ФД) на основе InSb. Одним из факторов, определяющих надёжность ФПУ, является термостойкость фотодиодных структур. Она выражается в пробивных напряжениях $p-n$ -переходов, измеренных после термообработки фоточувствительных элементов, и зависит от качества защиты $p-n$ -переходов.

В структурах антимонида индия защита осуществляется с помощью двухслойного диэлектрика (см. рис. 1). Нижним слоем является анодная оксидная плёнка (АОП), которую выращивают на

поверхности InSb в электролите. Для этого успешно используют электролит на основе сернистого натрия Na_2S [3, 4]. Такая плёнка обеспечивает высокое качество границы InSb-АОП и требуемые параметры фотодиодов.

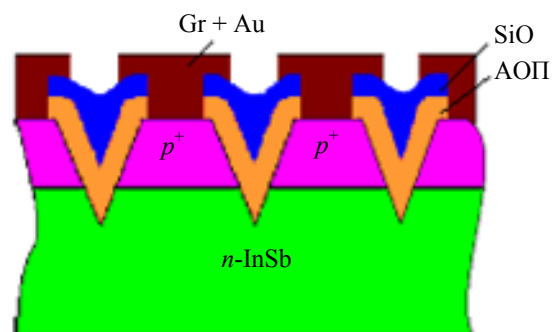


Рис. 1. Структура матричного фоточувствительного элемента на основе InSb.

Однако её получение связано с высокой трудоёмкостью процесса приготовления электролита, а сама плёнка недостаточно термостойка. Температура начала деградации фоточувствительных структур не превышает $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Повышение термостойкости АОП позволило бы увеличить температуру операций при изготовлении фотодиодов и, тем самым, уменьшить процент брака за счет лучшей адгезии диэлектрических и проводящих слоев.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное выявление возможности повышения предела термостойкости фотодиодных структур антимонида индия при получении АОП в эталонном (Na_2S) и альтернативных электролитах: гидроксиде калия KOH и персульфате аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [5–7].

Кожаринова Елена Анатольевна¹, ведущий инженер-технолог.

Батырев Николай Иванович², доцент.

Костышина Людмила Александровна³, ведущий инженер.

Умникова Елена Васильевна¹, травильщик прецизионного травления.

¹ АО «НПО «Орион».

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

E-mail: orion@orion-ir.ru

² Московский технологический университет.

Россия, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86.

E-mail: batyrev46@mail.ru

³ ООО «Технологии органической и печатной электроники» (ТООЭ).

Россия, 107207, Москва, Щелковское ш., 77, офис 1602.

Статья поступила в редакцию 16 марта 2017 г.

© Кожаринова Е. А., Батырев Н. И., Костышина Л. А., Умникова Е. В., 2017

Эксперимент

Выращивание АОП проводили по методике, аналогичной представленной в работе [6]. Элек-

тролиты, использованные для анодирования, включают компоненты, перечисленные в табл. 1.

Аппаратурное оформление процесса показано на рис. 2.

Таблица 1

Электролиты для выращивания АОП на подложках InSb

№ п/п	Наименование электролита	Компоненты
1	на основе сульфида натрия	натрий сернистый Na_2S , глицерин $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, изопропиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
2	на основе гидроксида калия	гидроксид калия KOH , деионизованная вода H_2O , этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$
3	на основе персульфата аммония	персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ деионизованная вода H_2O , глицерин $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

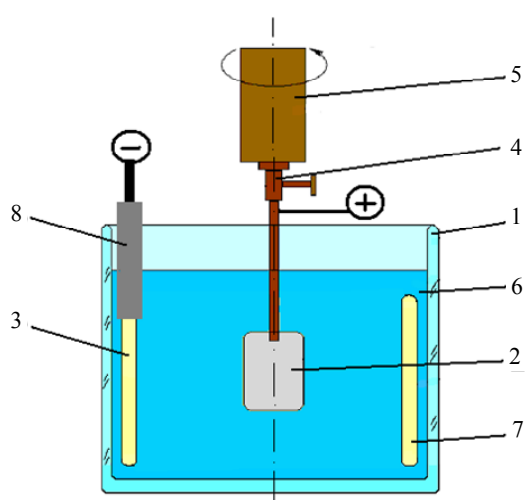


Рис. 2. Схема аппарата анодного окисления: 1 – стеклянный стакан, 2 – пластина InSb, 3 – танталовый держатель, 4 – фторопластовый держатель анода, 5 – вращательный механизм, 6 – электролит, 7 – платиновый катод, 8 – держатель катода.

Анодное окисление проводили в двух режимах, а именно, в ступенчатом и в режиме «петля» [6].

Пористость АОП

Для обеспечения эффективной защиты p - n -переходов анодная оксидная пленка не должна содержать сквозных пор. Пористость полученных АОП определяли следующим образом. На поверх-

ность структуры InSb-АОП наносили каплю деионизованной воды. Между подложкой InSb и платиновой иглой, введенной в каплю, создавали разность потенциалов (рис. 3). В результате наблюдали под микроскопом выделение пузырьков водорода над поверхностью структуры. Места выделения пузырьков идентифицировали как места расположения сквозных пор, подсчитывали их количество и относили к площади, занимаемой каплей.

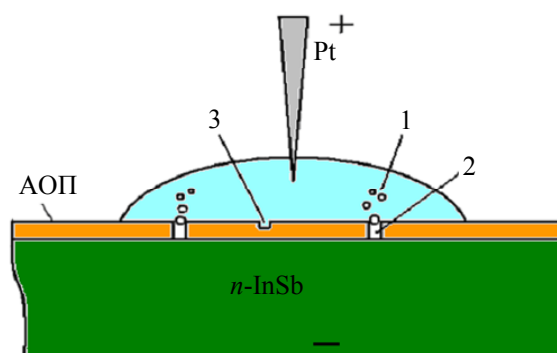


Рис. 3. Схема определения пористости анодной оксидной пленки.

Измерения проводили при двух значениях напряжения между подложкой и платиновой иглой: 5 В и 9 В. Толщину АОП определяли эллисометрическим методом [9]. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики анодных оксидных пленок, полученных в альтернативных электролитах

Наименование электролита	Режим окисления	Толщина, нм	Пористость, мм^{-2}	
			$U = 5 \text{ В}$	$U = 9 \text{ В}$
На основе персульфата аммония	ступенчатый	52	3,5	9,2
	«петля»	89	3	5,4
На основе гидроксида калия	ступенчатый	48	6,2	11,8
	«петля»	74	5,3	7,6

Из таблицы видно, что меньшая пористость анодного оксида наблюдается в структурах, полученных при использовании электролита на основе персульфата аммония в режиме «петля», и что количество пор уменьшается с толщиной анодной оксидной пленки. Уменьшение пористости отражает процесс «залечивания» пор при росте оксида.

Оценка поведения АОП в МДП-структурах

Были изготовлены МДП-структуры (с использованием трёх электролитов) на подложках InSb (100) n -типа проводимости с концентрацией носителей заряда $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (77 К) и измерены пробивные напряжения. Схема измерения представлена на рис. 4. Количество МДП-элементов на образце-спутнике составляло 15. Всего исследовано 5 образцов с АОП, полученными в альтернативных и эталонном электролитах.

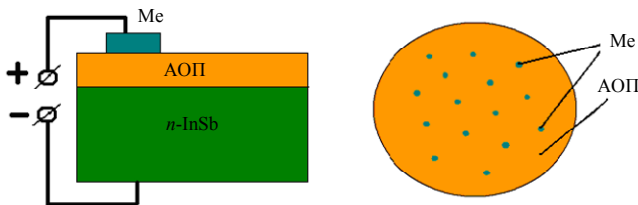


Рис. 4. Схема измерения пробивного напряжения в МДП-структурах на основе антимонида индия.

По результатам измерений построены гистограммы пробивных напряжений (см. рис. 5).

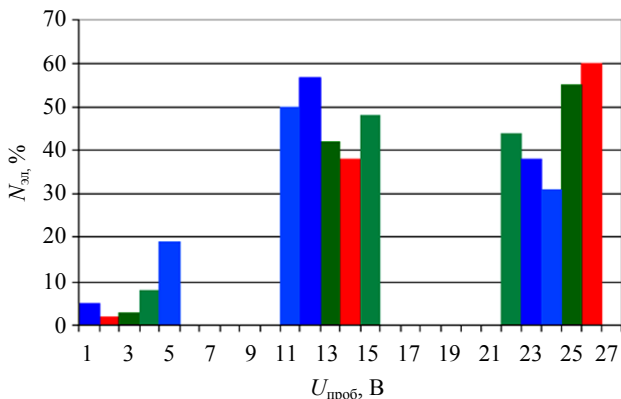


Рис. 5. Гистограммы пробивных напряжений $U_{\text{проб}}$ для МДП-структур, полученных с использованием электролитов на основе: ■ — KOH, режим «петля», ■ — KOH, ступенчатый режим; ■ — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, режим «петля», ■ — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ступенчатый режим; ■ — Na_2S , режим «петля». По вертикальной оси отложено количество элементов $N_{\text{эл}}$. В процентах.

Гистограммы позволяют сделать следующие выводы:

1) структуры InSb-АОП лучшего качества (характеризуются наибольшим напряжением пробоя) формируются в электролитах эталонном (Na_2S) и персульфате аммония;

2) при использовании электролита на основе персульфата аммония в режиме «петля» величина пробивного напряжения (25 В) сравнима с величиной пробивного напряжения (26 В) для эталонного электролита;

3) режим «петля» существенно уменьшает число МДП-структур с низким пробивным напряжением ($U_{\text{проб.}} = 1 \div 5 \text{ В}$).

Оценка параметров фотодиодных структур

Были изготовлены фоточувствительные элементы с использованием трех электролитов и измерены ВАХ p - n -переходов при температуре жидкого азота (77 К). Полученные результаты представлены на рис. 6.

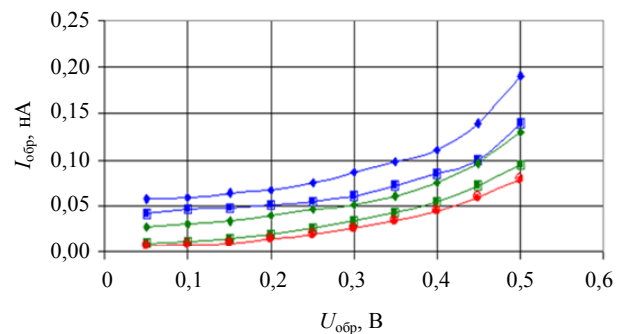


Рис. 6. Обратные ветви ВАХ p - n -переходов фоточувствительных элементов на основе InSb, полученных с использованием электролитов на основе: ■ — KOH, ступенчатый режим, ■ — KOH, режим «петля»; ■ — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ступенчатый режим, ■ — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, режим «петля»; ■ — Na_2S , режим «петля».

Из рисунка можно видеть, что обратная ветвь ВАХ, отвечающая электролиту на основе персульфата аммония и режиму «петля», характеризуется значениями, близкими к эталонному варианту.

Оценка термостойкости фотодиодных структур

Фоточувствительные элементы были подвергнуты воздействию температуры в двух режимах: выдержке в термостате в течение 24 часов при температуре 80 °С и термоциклированию в соответствии с температурно-временной зависимостью, показанной на рис. 7.

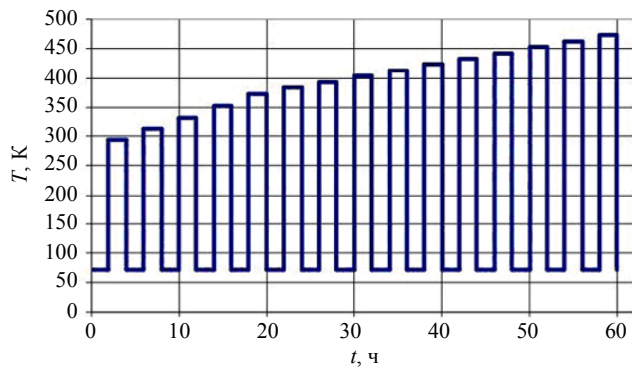


Рис. 7. Температурно-временной режим термоциклирования.

После термообработки снова измеряли вольт-амперные характеристики *p-n*-переходов при температуре жидкого азота. Результаты показаны на рис. 8 и 9.

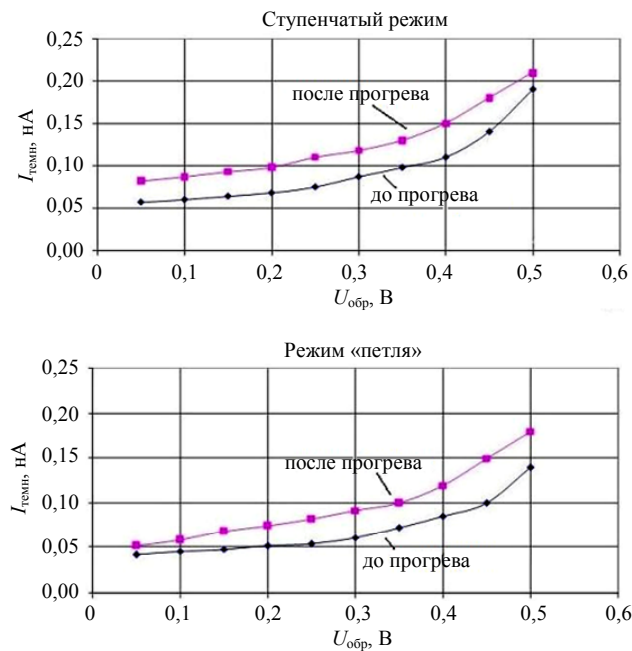


Рис. 8. Обратные ветви ВАХ *p-n*-переходов фоточувствительных элементов на основе *InSb*, полученных с использованием электролита на основе гидроксида калия.

Из рис. 8 и 9 видно, что во всех случаях обратный ток после термообработки увеличивается, что свидетельствует об ухудшении качества структур. В структурах, изготовленных с использованием «персульфатного» электролита в режиме «петля», увеличение менее значительное, и это указывает на большую их устойчивость к воздействию температуры.

По измеренным ВАХ построены температурные зависимости пробивных напряжений *p-n*-переходов в фоточувствительных структурах, которые представлены на рис. 10.

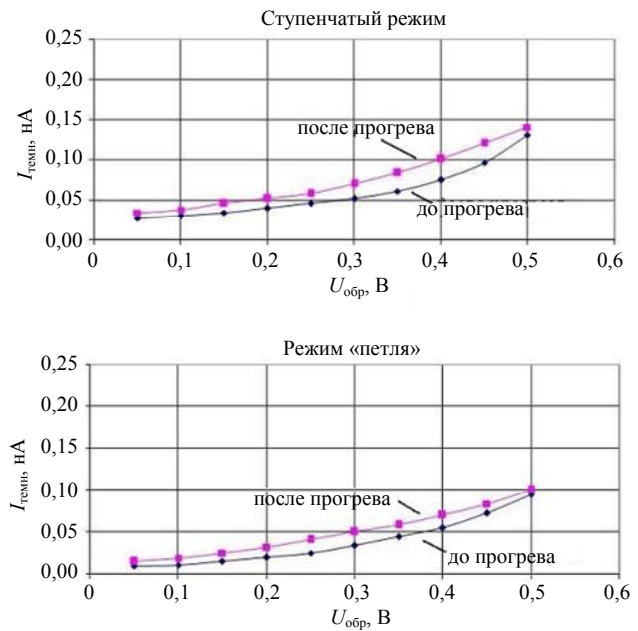


Рис. 9. Обратные ветви ВАХ *p-n*-переходов фоточувствительных элементов на основе *InSb*, полученных с использованием электролита на основе персульфата аммония.

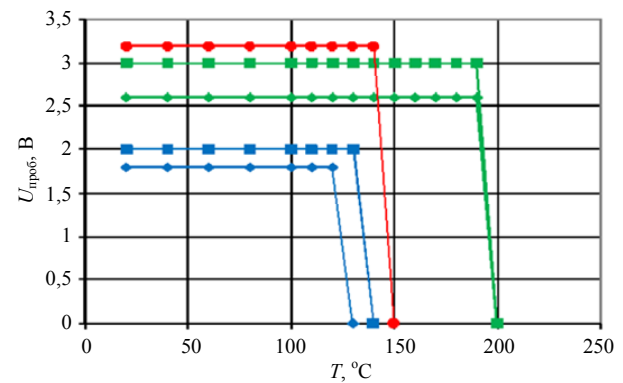


Рис. 10. Температурная зависимость напряжения пробоя *p-n*-переходов в фоточувствительных структурах *InSb*, подвергшихся термическому воздействию: \blacklozenge – KOH, ступенчатый режим, \blacksquare – KOH, режим «петля»; \blacklozenge – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ступенчатый режим, \blacksquare – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, режим «петля»; \bullet – Na_2S , режим «петля».

Из представленных зависимостей следует, что деградация фоточувствительных элементов наступает довольно резко, а именно, в пределах 10 °C. Температура деградации для KOH составляет 120–130 °C, для Na_2S – 140 °C, а для $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 190 °C. Таким образом, представленные данные свидетельствуют о большей термической стойкости фотодиодных структур, при изготовлении которых применяли электролит на основе персульфата аммония.

Сравнение полученных результатов с результатами работ [3–7] (см. табл. 3) показывает, что в настоящей работе достигнуто наибольшее значение температурного порога деградации фотодиодных структур – 190 °C.

Таблица 3

**Температуры начала деградации фотодиодных структур
на основе антимонида индия**

Электролит	[3], [4]	[6]	[7]	Настоящая работа
Сернистый натрий	120 °С, 130 °С	–	–	140 °С
Гидроксид калия	–	–	–	130 °С
Персульфат аммония	–	175 °С	180 °С	190 °С

Заключение

Основные результаты работы можно свести к следующим положениям.

1. Выращены анодные оксидные пленки (АОП) на подложках InSb в электролитах на основе гидроксида калия и персульфата аммония; измерены толщина и пористость плёнок. Установлено: 1) меньшая пористость наблюдается в структурах, полученных при использовании электролита на основе персульфата аммония в режиме «петля»; 2) количество пор уменьшается с толщиной анодной оксидной пленки, что отражает процесс «залечивания» пор во время роста.

2. Изготовлены МДП-структуры и фоточувствительные элементы с АОП, выращенными из альтернативных и эталонного электролитов на основе сернистого натрия; измерены пробивные напряжения и вольт-амперные характеристики $p-n$ -переходов, построены гистограммы пробивных напряжений. Показано, что пробивные напряжения (25 и 26 В) и темновые токи (0,01 и 0,006 нА при $U_{обр} = 0,05$ В) соответственно для «персульфатного» и эталонного вариантов соизмеримы.

3. Проведена термообработка фотодиодных структур в стационарных и условиях термоциклирования. Выявлено: 1) увеличение обратных токов в результате термического воздействия значительнее для «гидроксидных» (0,01 нА), чем для «персульфатных» (0,005 нА) структур при напряжении -0,05 В; 2) деградация фоточувствительных эле-

ментов, подвергнутых термообработке, в случае использования электролита на основе персульфата аммония наступает при температуре 190 °С, что на 50 °С выше по сравнению с эталонным вариантом и на 10 °С выше данных работы [7].

4. В результате проведённых исследований показана возможность увеличения предела термической стойкости фотодиодных структур InSb до 190 °С при получении АОП в электролите на основе персульфата аммония в режиме «петля».

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиндин П. Д., Карнов В. В., Кузнецов Н., Петренко В., Семенов В., Чишко В. Ф. // Фотоника. 2013. № 6. С. 62.
2. Астахов В. П., Карнов В. В., Крапухин В. В., Чишко В. Ф., Шлёнский А. А. // Прикладная физика. 2012. № 4. С. 79.
3. Борисов С. Р., Просветов И. Н., Пасеков В. Ф., Дудкин В. Ф., Таубкин И. И. и др. Патент РФ № 1589963, МПК H01L, 1996.
4. Астахов В. П., Гиндин Д. А., Карнов В. В., Талимов А. В. // Прикладная физика. 2001. № 5. С. 30.
5. Файзуллин Ф. Ф. // Электрохимия. 1989. Т. 5. Вып. 5. С. 87.
6. Талимов А. В., Филиновский В. Ю., Титов А. Г. // Прикладная физика. 2002. № 4. С. 134.
7. Астахов В. П., Гиндин П. Д., Ежов В. П., Карнов В. В., Соловьёва Г. С. Патент РФ № 2313854, МПК H01L, 2007.
8. Рыхлицкий С. В., Швец В. А., Спесивцев Е. Б., Михайлов Н. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 327.
9. Валишева Н. А., Кручинин В. Н., Терещенко О. Е., Кожухов А. С., Левцова Т. А., Рыхлицкий С. В., Щеглов Д. В. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 4. С. 532.

Obtaining and studying of anodic oxide films and photodiode structures based on indium antimonidenull

E. A. Kozharinova¹, N. I. Batyrev², L. A. Kostyshina³, and E. V. Umnikova¹

¹ Orion R&P Association
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

² Moscow Technological University
86 Vernadsky av., Moscow, 119571, Russia
E-mail: batyrev46@mail.ru

³ Technologies of Organic and Printed Electronics, LLC
Office 1602, 77 Shchelkovskoye shosse, Moscow, 107207, Russia

Received March 16, 2017

Anodic oxide films (AOF) have been grown in electrolytes (such as KOH, (NH₄)₂S₂O₈ and Na₂S) on the base of InSb-substrates. Photodiode structures have been exposed to and thermal processing. Films quality and photodiode parameters were defined. Dark currents and break-down voltages of the photoelements have been determined. The thermal stability of the photodiode structures is as high as 190 °C for photoelements with AOF, which have been grown in the (NH₄)₂S₂O₈ electrolyte.

Keywords: photodiode, structure, InSb, electrolyte, anodic oxide film, AOF, films quality, break-down voltage, dark current, reach, thermal stability.

REFERENCES

1. P. D. Gindin, V. V. Karpov, N. I. Kuznetsov, V. N. Petrenko, V. S. Semyonov, and V. F. Chishko, *Photonics*, No.6, 62 (2013).
2. V. P. Astakhov, V. V. Karpov, V. V. Krapukhin, V. F. Chishko, and A. A. Shlyonsky. *Prikl. Fiz.*, No. 4, 79 (2012).
3. S. R. Borisov, I. N. Prosvetov, V. F. Pasekov, V. F. Dudkin, I. I. Taubkin, et al., RF Patent No. 1589963, MPK H011, 1996.
4. V. P. Astakhov, D. A. Gindin, V. V. Karpov, and A. V. Talimov. *Prikl. Fiz.*, No. 5, 30 (2001).
5. F. F. Faizullin, *Electrochemistry* **5** (5), 87 (1989).
6. A. V. Talimov, V. Yu. Philinovsky, and A. G. Titov, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 134 (2002).
7. V. P. Astakhov, P. D. Gindin, V. P. Ezshov, V. V. Karpov, and G. S. Solovyova, RF Patent No. 2313854, MPK H011, 2007.
8. S. V. Rykhlytsky, V. A. Shvets, E. V. Spesivtsev, and N. N. Mikhailov, *Condensed Mediums and Interphase Boundaries* **8**, 327 (2006).
9. N. A. Valisheva, V. N. Kruchinin, O. E. Tereshenko, A. S. Kozshukhov, T. A. Levtsova, and S. V. Rykhlytsky, *Semiconductors* **47**, 532 (2013).