

А.В. Сукач, В.В. Тетьоркін, І.М. Матіюк, А.І. Ткачук¹

InSb ФОТОДІОДИ (ОГЛЯД. ЧАСТИНА ІІ)

Проаналізовано найбільш важливі технологічні операції виготовлення дифузійних InSb фотодіодів – хіміко-механічне та хіміко-динамічне полірування поверхні підкладок, пасивацію активної області фотодіодів та способи її реалізації, дифузію акцепторної домішки кадмію. Детально описано способи виготовлення дифузійних InSb *p-n*-переходів, у яких загальний темновий струм визначається сумою генераційно-рекомбінаційної та дифузійної складових. Узагальнено літературні дані з технології виготовлення InSb фотодіодів.

Ключові слова: InSb фотодіод, пасивація, хімічне травлення, сульфидування, дифузія кадмію.

1. ВСТУП

В історичному аспекті дифузійний спосіб виготовлення InSb фотодіодів був домінуючим, починаючи з кінця 50-х років минулого століття [1-3]. Ситуація змінилась з появою роботи [4], де повідомлялось про виготовлення фотодіодів методом іонної імплантації берилію та магнію в *n*-InSb. Основні технічні параметри імплантаційних фотодіодів було порівняно з дифузійними. Після чого починається широке використання іонної імплантації для виготовлення InSb фотодіодів [5, 6]. Потрібно підкреслити, що іонна імплантація берилію вимагає високої технологічної культури, спеціально обладнаних приміщень та дотримання жорстких вимог техніки безпеки, оскільки пара берилію є сильно токсичною речовиною. У Китаї, Ірані, Туреччині та інших державах, які впродовж останніх десятиріч створюють власний технологічний цикл виробництва InSb фотодіодів та фокальних матриць на їх основі, дифузійний та імплантаційний способи знаходяться у паритетному співвідношенні [7-12]. Цей факт пов'язаний не в останню чергу з тим, що отримані у 60-х роках дифузійним способом InSb фотодіоди мали технічні параметри, які були не гірші, ніж у фотодіодів, виготовлених пізніше методом іонної імплантації [1-4, 14, 15, 18]. Зокрема, у цих фотодіодах було досягнуте дифузійне обмеження темного струму і тепловий шум Джонса–Найквіста [1,13], тоді як у фотодіодах, виготовлених за технологією іонної імплантації, переважав генераційно-рекомбінаційний механізм проходження струму і дробовий шум [14-17]. Суттєвою перевагою дифузійної технології є можливість виготовлення переходів з глибиною залягання значно більшою ніж 1 мкм, характерною для методу іонної імплантації. Це дозволяє збільшити товщину фокальних матриць, які гібридизуються з кремнієвими системами зчитування, що підвищує їх механічну міцність, зменшує процент відбракованої продукції і збільшує ресурс роботи [16]. У симетрично легованих дифузійних переходах фоточутливість визначає як *p*-, так і *n*-область переходу, тоді як у виготовлених методом імплантації – переважно *n*-область. Дифузійний спосіб виготовлення фотодіодів дозволяє реалізовувати технологічний процес на групі підкладок InSb одночасно, а іонної імплантації – лише на одній підкладці. Важливою перевагою дифузійного способу є також можливість розділення електричної межі *p-n* переходу з металургійною шляхом розгонки легуючої домішки, що покращує якість переходу. При дифузійному способі виготовлення фотодіоди не потребують додаткових термовідпалів. У разі іонної імплантації берилію процес виведення електричної межі переходу із зони радіаційних дефектів значно утруднений зв'язком профілю легуючої домішки берилію з профілем радіаційних дефектів [7, 19, 20]. Крім того, використання дорогого технологічного обладнання у сукупності з жорсткими вимогами до технічної безпеки проведення робіт з

берилієм суттєво впливає на вартість кінцевого виробу. Тому дифузійний спосіб виготовлення InSb фотодіодів залишається конкурентноздатним відносно іонно-імплантаційного.

Важливою проблемою у виготовленні низькофонових InSb фотодіодів є присутність надлишкових темнових струмів, які перевищують генераційно-рекомбінаційний струм в області просторового заряду (ОПЗ). Як правило, надлишкові струми мають об'ємну та поверхневу складову і зумовлюють шум $1/f$ -типу, що зменшує виявлювальну здатність фотодіодів [25, 76]. Актуальним залишається аналіз можливих причин виникнення тунельних струмів у фотодіодах, виготовлених дифузійним способом. Для з'ясування природи поверхневих струмів систематизовано дані з хімічного полірування поверхні InSb та її пасивації.

2. ПОЛІРУВАЛЬНА ХІМІЧНА ОБРОБКА InSb

2.1. Хіміко-механічне полірування підкладок

Хімічне полірування поверхні InSb призначене для остаточного видалення порушеного шару, який утворився при абразивній обробці (розрізанні зливка на пластини, механічному шліфуванні та поліруванні), а також для зменшення шорсткості рельєфу поверхні до значень $R_z \leq 0,05$ мкм та неплоскостності до 1–2 мкм [23]. Наприклад, основний виробник матеріалу підкладок InSb у Росії ВАТ «Гиредмет» (Москва) пропонує підкладки для епітаксії з такими параметрами: концентрація електронів $7 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, діаметр 50,9 мм, товщина 498 ± 7 мкм, орієнтація поверхні $(100) \pm 0,20$, шорсткість робочої поверхні $\leq 0,01$ мкм, неплоскостність робочої поверхні $\leq 1,7$ мкм, густина дислокацій $< 200 \text{ см}^{-2}$. Провідні західні виробники, такі як Galaxy Compound Semiconductors (США), Wafer Technology Ltd (Англія), Firebird Technologies Inc. (Канада), пропонують матеріал з концентрацією дислокацій $< 20 \text{ см}^{-2}$ та розміром підкладок > 100 мм [30].

Полірувальне хімічне травлення відноситься до ізотропного, при якому відбувається розчинення поверхні напівпровідника поряд із зменшенням (згладжуванням) виступів і западин його рельєфу, тобто зменшенням шорсткості поверхні. Швидкість полірувального травлення для різних кристалографічних площин може бути різною.

Принциповою особливістю напівпровідників A_3B_5 є суттєво різна швидкість травлення площин (111)А та (111)В [23]. Незважаючи на уявну легкість процесу полірувального хімічного травлення, його практична реалізація супроводжується появою дефектів, що призводить до високого процента відбракованих підкладок. Статистичний аналіз типів відмов напівпровідникових приладів показує, що біля 39% з них пов'язані зі способами обробки і підготовки поверхні напівпровідників [22-24]. Найбільш типовими недоліками хімічного травлення є неможливість збереження та відтворення геометричних розмірів та форми підкладок після їх абразивної обробки, порушення плоскопаралельності робочих поверхонь, заокруглення (завалювання) країв підкладки, поява хвилеподібної поверхні, яка називається «лимонною (або апельсиною) шкіркою», недостатня гладкість поверхні та ін. Більшість вищезазначених дефектів не характерна для самого методу, а є суб'єктивною – вони пов'язані, в основному, із порушеннями технологічних умов процесу полірування. Найбільш типовими порушеннями є невідтворюваність гідродинамічних та температурних умов проведення процесу полірування, недотримання вимог чистоти і часу зберігання (ресурсу роботи) компонентів травильних композицій.

Хімічна обробка підкладок InSb відбувається у два етапи: хіміко-механічне та хіміко-динамічне полірування [21-23]. При хіміко-механічному поліруванні (ХМП) на поверхню підкладки впливають два фактори – хімічна дія протравлювача та механічна дія полірувальника або полірувальника спільно з аерозольними частками типу SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3

із середнім розміром 0,04–0,12 мкм [21]. Отже, ХМП – процес полірування, в якому суміщено механічне полірування з хімічною дією травильного розчину, який подається у проміжок між поверхнями підкладки і полірувальника. Для покращення якості полірування і стабілізації суспензії, до неї додають різноманітні поверхнево-активні речовини, а для підвищення в'язкості полірувального розчину використовують гліцерин, етиленгліколь та ін. Основні вимоги до полірувального полотна наведено у табл. 3.1 роботи [23]. При ХМП поверхня підкладки притирається до площини полірувальника, а продукти хімічних реакцій з поверхні підкладки механічно видаляються матеріалом полірувальника, який обертається і на який постійно подається свіжий полірувальний розчин. На початковій стадії ХМП відбувається розтравлювання абразивно підготовленої поверхні підкладки. Основний внесок у цей процес дають дефекти поверхні, що виникають при її механічній обробці. При продовженні ХМП генеровані механічною обробкою дефекти поступово зникають і далі здійснюється травлення механічно напруженого шару. Особливо ретельного проведення потребують роботи з ХМП для зменшення товщини базової області матричних InSb фотодіодів, виготовлених на підкладках товщиною 450–500 мкм, які стоншуються до 15–20 мкм із збереженням вихідної геометричної форми та дотриманням площинності робочої і зворотної поверхонь. На другій стадії стоншення базової області структури здійснюється методом хіміко-динамічного полірування (ХДП). При цьому дефекти, які можуть генеруватись при ХМП та ХДП у базовій області структури, не повинні впливати на активну область фотодіодів. З цією метою у роботі [31] для реалізації першої стадії травлення використано бездефектну ХМП, яка виключала забруднення полірувальної поверхні продуктами хімічної реакції та пластичну деформацію поверхневого шару аерозольними частинками. Для цього було використано безабразивний розчин винної кислоти та перекису водню [31]. Швидкість травлення поверхні InSb становила ~0,08 мкм/хв при кімнатній температурі. Відомо [23], що зазвичай травильні розчини складаються з таких компонентів: окисник, розчинник оксидів і комплексоутворювач. Окисниками, як правило, виступають H_2O_2 , Br_2 , J_2 , HNO_3 . Розчинним середовищем є переважно мінеральні кислоти HBr , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF . Комплексоутворювачами слугують органічні кислоти або солі: трихлороцтова кислота (CCl_3COOH), щавлева кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), трилон Б [$\text{Na}_2(\text{CH}_2\text{N})_2(\text{CH}_2\text{OON})_4\text{H}_2$], винна кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), молочна кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6$), оцтова кислота (CH_3COOH), вода (H_2O) та ін. У вихідному полірувальному протравлювачі, який складався лише з розчину винної кислоти та перекису водню [31], був відсутній розчинник, що зумовило малу швидкість травлення. Беручи до уваги той факт, що кислоти HCl та HF взаємодіють з бавовняною тканиною полірувальника, та враховуючи, що іон хлору має більшу адсорбційну здатність, ніж іон фтору, було запропоновано використовувати NaCl як розчинник. З досліджень залежності швидкості травлення InSb від молярної концентрації NaCl (в одиницях моль/л) для розчину винної кислоти і перекису водню встановлено, що із збільшенням концентрації NaCl у розчині протравлювача до значення 0,08 моль/л спостерігається зростання швидкості від 0,08 мкм/хв (без NaCl) до 7 мкм/хв (0,08 моль/л). Процес ХМП здійснювався при тиску $5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}^2$ на поверхню InSb, яка полірувалась. При збільшенні концентрації NaCl у полірувальному розчині до значення 0,10 моль/л швидкість травлення не змінювалась і становила 7,0 мкм/хв при кімнатній температурі. Установлено також закономірності зміни R_z у залежності від глибини травлення методом ХМП шару InSb. Для концентрації NaCl у розчині 0,08 моль/л на глибині до 10 мкм середнє значення $R_z = 0,7\text{--}0,8$ мкм, а на глибині до 40 мкм $R_z = 0,08$ мкм. При подальшому травленні значення R_z зменшувалось до 0,03–0,05 мкм і залишалось незмінним. Після зняття шару товщиною 100 мкм оцінювалась структурна досконалість матеріалу за напівшириною кривої дифракційного відбивання. Для рефлексу (400) отримане значення напівширини 15 кутових секунд свідчило про високий ступінь досконалості матеріалу і підтверджувало факт відсутності генерації дефектів при ХМП у приповерхневій області. Ідентичність результатів

у різних точках травленої поверхні підтверджувала високу структурну досконалість досліджуваного матеріалу та бездефектність процесу ХМП. Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та оже-спектроскопії досліджено поверхню InSb у процесі ХМП. Установлено, що на поверхні присутні окисні плівки In_2O_3 та Sb_2O_5 , а також вуглець, який адсорбувався з атмосфери. Залишків продуктів хімічних реакцій на полірованій поверхні не виявлено. Таким чином, у роботі [31] продемонстровано можливість проведення ХМП InSb з використанням травильної композиції, що складається з винної кислоти як комплексоутворювача, 30% перекису водню як окисника, NaCl з концентрацією 0,08–0,1 моль/л як розчинника та етиленгліколю як збільшувача в'язкості протравлювача. Точні співвідношення інгредієнтів полірувального розчину в роботі [31] не наведено.

Експериментальний пошук хімічної обробки поверхні (111)В, призначеної для рідкофазної автоепітаксії шарів InSb, розглянуто в [40]. Наведено способи механічної багатостадійної та хімічної обробок поверхонь (111)А та (111)В. На першій стадії механічне полірування поверхонь підкладки здійснювалось з використанням суспензії, до складу якої входив абразив Al_2O_3 із середнім розміром зерен 1–2 мкм та етиленгліколь (ЕГ) у співвідношенні 6 г Al_2O_3 :300 мл ЕГ. Механічне полірування здійснювали зі швидкістю обертання полірувальника 20–30 об/хв упродовж двох годин. На другій стадії механічного полірування поверхонь використовували суспензію, виготовлену на основі MgO із зернистістю 0,5 мкм такого складу: 6 г MgO в 300 мл ЕГ. Полірування проводили зі швидкістю обертання полірувальника 20–30 об/хв упродовж однієї години. Хіміко-механічне полірування здійснювалось з використанням суспензії, виготовленої на основі ZrO, та полірувального протравлювача, який складався із 20% розчину винної кислоти у 40%-му H_2O_2 , взятих у співвідношенні 5:1 [40].

2.2. Хіміко-динамічне полірування

Хіміко-динамічне полірування – процес, у якому рельєф поверхні зменшується лише завдяки хімічній дії травильного розчину. Згідно з [23] найбільш ефективний процес згладжування нерівностей поверхні напівпровідникового матеріалу відбувається при ламінарному русі потоку протравлювача, що забезпечує концентраційний градієнт у дифузійному примежовому шарі δ . Умовою полірування при дифузійному механізмі масоперенесення інгредієнтів протравлювача до поверхні підкладки є вимога співмірності середньої висоти рельєфності (H) на поверхні до товщини примежового шару δ , який лімітує процес розчинення матеріалу. Якщо $H > \delta$, то при згладжуванні мікрорельєфу поверхня має хвилеподібний вигляд. Крім того, ламінарне обтікання потоком протравлювача нерівностей з $H > \delta$ супроводжується турбулентністю потоку протравлювача, що спричиняє виникнення хвилеподібного рельєфу поверхні. Звідси випливає, що хімічне полірування потрібно використовувати для поверхонь, на яких попередньо згладжено рельєф за допомогою механічного або хіміко-механічного полірування, для того щоб виконувалась умова $H < \delta$.

При турбулентному обтіканні потоком протравлювача поверхні напівпровідника масоперенесення інгредієнтів протравлювача до поверхні характеризують турбулентним коефіцієнтом дифузії $D_{турб}$, який значно перевищує коефіцієнт молекулярної дифузії D . Турбулентний характер потоку характеризується значним числом Рейнольдса (Re). Для гладкої поверхні матеріалу ламінарний стаціонарний рух потоку рідини протравлювача стає турбулентним і нестационарним при $Re \geq 1500$ [23]. У цьому випадку велике значення $D_{турб}$ забезпечує сталу концентрацію розчину протравлювача навіть на найменших відстанях до поверхні матеріалу. А тому зникає різниця у швидкості підведення протравлювача до виступів і западин, всі ділянки поверхні травляться майже з однаковою швидкістю, тому рельєф поверхні не згладжується. Така поверхня для неозброєного ока виглядає

дзеркальною, проте у мікромасштабі (при спостереженні у мікроскоп) має хвилеподібний вигляд типу «апельсинової шкірки» з мікронерівностями рельєфу. Отже, проведення хімічного травлення при турбулентному русі потоку протравлювача не рекомендується. Виникнення морфології поверхні при ХДП напівпровідника типу «апельсинової шкірки» може свідчити або про порушення умов ламінарного потоку протравлювача відносно поверхні матеріалу, або про невідповідність середньої висоти нерівностей рельєфу поверхні, яка призначена для полірування, товщині дифузійного шару δ . За теорією розчинення твердих тіл у рідких протравлювачах будь-яка гетерогенна реакція умовно містить принаймні три стадії: 1) перенесення інгредієнтів протравлювача до поверхні матеріалу; 2) хімічна реакція взаємодії компонентів матеріалу з реагентом; 3) відведення продуктів реакції із зони реакції. Якщо загальну швидкість розчинення твердого тіла позначити V , а швидкості кожної із стадій відповідно V_1 , V_2 , V_3 , то формула для знаходження загальної швидкості гетерогенної реакції за правилом Маттісена набуває вигляду:

$$V^{-1} = V_1^{-1} + V_2^{-1} + V_3^{-1}, \quad (1)$$

тоді для оцінки загальної швидкості гетерогенної реакції будемо мати:

$$V = V_1 V_2 V_3 / (V_2 \cdot V_3 + V_1 \cdot V_3 + V_1 \cdot V_2). \quad (2)$$

З (2) видно, що найменша складова швидкості буде визначати загальну швидкість гетерогенної реакції розчинення матеріалу. У випадку, коли найменшу швидкість має підведення інгредієнтів протравлювача до поверхні або відведення продуктів реакції проводяться з найменшою швидкістю, процеси відбуваються виключно у дифузійному примежовому шарі δ , і тому вважають, що загальний процес розчинення матеріалу відбувається за дифузійною кінетикою. Якщо найповільнішою стадією є хімічна реакція взаємодії інгредієнтів протравлювача з компонентами поверхні матеріалу, вважають, що швидкість розчинення матеріалу відбувається за кінетикою хімічних перетворень, і відповідно називають кінетичною. У випадку, якщо швидкість переносу інгредієнтів протравлювача до поверхні матеріалу дорівнює швидкості хімічних перетворень на поверхні, вважають, що процес розчинення матеріалу відбувається за змішаною кінетикою. Встановлення лімітуючих стадій у хімічному розчиненні напівпровідникового матеріалу є важливим з точки зору розробки і вдосконалення травильних полірувальних композицій. Згідно з теорією конвективної дифузії розчинення матеріалу [23], у тонкому шарі рідини протравлювача біля поверхні матеріалу концентрація компонентів матеріалу різко зменшується від C_S на поверхні до C_0 в об'ємі. Тому умови масопереносу матеріалу в об'ємі протравлювача та його тонкому шарі δ , який має назву примежового, є різними. Товщина цього шару визначається товщиною гідродинамічного шару Прандля δ_0 [23]:

$$\delta \approx (D/v)^{1/3} \cdot \delta_0 \cong (D/v)^{1/3} \cdot 5,2 \sqrt{v \cdot x / V_0}, \quad (3)$$

де D – коефіцієнт дифузії матеріалу у розчині протравлювача, v – кінетична в'язкість розчину протравлювача, x – координата на поверхні матеріалу, V_0 – швидкість надходження протравлювача на поверхню підкладки. Як правило, $\delta \cong 0,1\delta_0$, тому це означає, що при порівняно малих V_0 на відстані від поверхні матеріалу δ , перенесення матеріалу підкладки конвекцією домінує над його перенесенням молекулярною дифузією. Оскільки молекулярна дифузія в рідині протравлювача відбувається дуже повільно, для захоплення компонент матеріалу рідиною достатньо її повільного протікання. Якщо поверхня гладкої пластини матеріалу нерухома і обтікається ламінарним потоком рідини зі швидкістю V_0 , біля поверхні

існує розподіл градієнта концентрації протравлювача та швидкості його руху. Тоді дифузійний потік протравлювача до поверхні пластини описується виразом:

$$J_{\text{диф}} \propto D \cdot C_0 / \delta = D \cdot C_0 \sqrt{V_0} / (D/v)^{1/3} \cdot 5,2 \sqrt{v \cdot x}, \quad (4)$$

де C_0 – концентрація матеріалу в об'ємі розчину. З рівняння (4) видно, що потік інгредієнтів протравлювача $J_{\text{диф}} \propto \sqrt{V_0}$, а його розподіл вздовж пластини $J_{\text{диф}} \propto 1/\sqrt{x}$, тобто він неоднаковий на різних ділянках пластин. Таким чином, при нерухомій пластині відносно дифузійного потоку протравлювача процес розчинення поверхні матеріалу пластини буде нерівномірним, що не дозволить зберегти геометричний профіль пластини, заданий механічним або хіміко-механічним поліруванням. Це призведе до порушення площинності поверхні матеріалу, яка полірується, та до порушення паралельності робочої і тильної поверхонь. Якщо поверхня полірованої пластини обертається у протравлювачі з кутовою швидкістю ω , то товщини гідродинамічного δ_0 та дифузійного δ шарів не залежать від відстані до осі обертання, тобто постійні по всій поверхні пластини. У цьому випадку значення δ_0 оцінюється за виразом [23]:

$$\delta_0 = 3,6 \cdot \sqrt{v/\omega}, \quad (5)$$

де ω – кутова частота обертання диска. Тоді із співвідношення (3) для дифузійного шару δ будемо мати:

$$\delta \propto (D/v)^{1/3} \cdot \delta_0 \propto (D/v)^{1/3} \cdot 5,2 \sqrt{v/\omega}. \quad (6)$$

Для пластини, яка обертається, за умову ламінарного потоку рідини протравлювача гранична густина дифузійного потоку до поверхні пластини набуває вигляду [23]:

$$J = 0,62 \cdot D^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_0. \quad (7)$$

Для випадку змішаної кінетики розчинення у разі ламінарного потоку протравлювача відносно поверхні пластини теорія дає таке співвідношення для швидкості розчинення поверхні пластини [23]:

$$V^{-1} = 1/k \cdot C_0 + (a/D \cdot C_0) \cdot \omega^{-1/2}, \quad (8)$$

де V – швидкість травлення поверхні пластини, k – константа швидкості реакції, a – стала, C_0 – концентрація активного інгредієнта протравлювача, D – коефіцієнт дифузії активного інгредієнта у розчині протравлювача. Залежність (8) для умови обертового диска і ламінарного потоку протравлювача відносно поверхні пластини дає можливість встановлювати закономірності розчинення матеріалу. Так, наприклад, при чисто дифузійній кінетиці розчинення поверхні перший доданок рівняння (8) стає рівним нулю, а залежність $V^{-1} = (a/D \cdot C_0) \cdot \omega^{-1/2}$, побудована в координатах $V^{-1}-\omega^{-1/2}$, проходить через початок координат. За нахилом прямої можна отримати значення $(a/D \cdot C_0)$. При збільшенні впливу хімічної реакції на поверхню матеріалу, відсічка на осі V^{-1} дає значення величини $1/kC_0$, що при відомому C_0 дозволяє оцінити величину k . Зазначимо, що швидкість травлення напівпровідникового матеріалу експоненціально залежить від температури згідно із законом Арреніуса. Енергію активації процесу травлення знаходять за нахилом залежності швидкості

розчинення $V(T)$, побудованої в напівлогарифмічних координатах $\ln V - T^{-1}$, де T – абсолютна температура. З метою виготовлення якісної дзеркально-гладкої поверхні InSb та зниження швидкості її травлення в [35] запропоновано такий склад полірувального протравлювача (в об'ємних частинах – об.ч.): плавикова кислота 2–4; перекис водню 0,3–1,5; сірчана кислота 2–4 та 4%-й розчин щавлевої кислоти 7,6–10,4. Так, наприклад, для складу протравлювача (в см³) HF (4):COOH₂ (1,5):H₂SO₄ (4):H₂O₂ (1,5) швидкість травлення поверхні InSb становила 9 мкм/хв, а $R_z \cong 0,05$ мкм. Для складу протравлювача HF (4):COOH (1,5):H₂SO₄ (4):H₂O₂ (0,3) швидкість травлення зменшувалась до 1 мкм/хв при збереженні якості поверхні, як і у попередньому прикладі. Плавикова кислота у складі запропонованих полірувальних травильних композицій слугує для утворення комплексів SbF₆, а її вміст у межах 2–4 об.ч. створює необхідну концентрацію іонів фтору. Збільшення концентрації HF у розчині у порівнянні з вищезазначеними призводить до зниження концентрації окисника, в ролі якого використовується суміш перекису водню з сірчаною кислотою. Запропоноване співвідношення об'ємів сірчаної кислоти (2–4) та перекису водню (0,3–1,5) забезпечує повне окиснення компонентів InSb. При зменшенні концентрації сірчаної кислоти нижче за вказані межі, її недостатньо для підтримання необхідного потенціалу окиснення. При збільшенні концентрації H₂SO₄ вище за відмічені межі, відбувається зменшення концентрації H₂O₂, в результаті чого, наприклад, сурма не окиснюється. Такий результат спостерігається і при зниженні концентрації H₂O₂ у травильному розчині менше ніж 0,3 об.ч. Збільшення концентрації H₂O зумовлює значне зростання швидкості травлення поверхні InSb і погіршує її якість. Щавлева кислота є комплексоутворювачем для іонів In, що впливає на швидкість травлення. Збільшення її концентрації у складі протравлювача вище за встановлені межі спричиняє зменшення концентрації окисника, а зменшення – збільшення швидкості травлення. Вказані межі водного розчину щавлевої кислоти (7,6–10,4 ваг.%) забезпечують дію протравлювача. Ці межі зумовлено залежністю розчинності кристалічної фази щавлевої кислоти від температури. Нижня межа – це розчинність при 17 °С, а верхня – при 25 °С, що характерно для лабораторних температурних умов травлення матеріалу. У [37] запропоновано склад для ХМП сполук А₃В₅, до якого входять (ваг.%): аеросил (3–5), гліцерин (1–10), перекис водню (0,3–3,0), аміак (0,15–2,0) та вода (залишок). Так, наприклад, для складу – аеросил (3), гліцерин (4), перекис водню (3), аміак (2) та вода (залишок) – швидкість ХМП становить 1,5...2,0 мкм/хв. При цьому забезпечується дзеркально-гладка поверхня з $R_z \cong 0,05$ мкм без дефектів та забруднень. А для складу – аеросил (5), гліцерин (1), перекис водню (0,3), аміак (0,15), вода (залишок) – швидкість полірування дорівнює 0,8...1,1 мкм/хв, що забезпечує високу якість полірування, тобто дзеркально-гладку поверхню з $R_z \cong 0,05$ мкм без забруднень і дефектів.

Для ХДП було випробувано протравлювачі, виготовлені на основі молочної кислоти 4HNO₃:1HF:25C₃H₆O₃, винної кислоти HF:H₂O₂:C₄H₆O₆(27%) у співвідношенні 1:14:20, а також модифікований CP-4A HNO₃:CH₃COOH:HF:H₂O у співвідношенні 2:1:1:10 [40]. Зразки перед ХДП ретельно знежирювались у розчині NH₄OH:H₂O і після довготривалого промивання у струмені деіонізованої води просушувались у потоці сухого азоту. Травильні розчини, виготовлені на основі органічних кислот, витримувались упродовж двох-трьох годин для кращої гомогенізації, що сприяло стабільності травлення. Для ідентифікації полярності сторін (111)А та (111)В використовували протравлювач складу HF:H₂O₂ (2:2:16), при цьому густина дефектів на стороні (111)А була значно більшою, ніж на стороні (111)В. Установлено, що ХДП сторін (111)А та (111)В у протравлювачі CP-4A проходить досить інтенсивно, що унеможливує точний контроль товщини травленого шару. При цьому за 2–3 секунди було знято більше 50 мкм матеріалу. На стороні (111)А з'явилися значні фігури травлення. Оскільки при рідкофазній епітаксії точне значення товщини протравленого шару є критичним для узгодження товщини підкладки з висотою місця підкладки у слайдерній

системі вирощування шарів, протравлювач CP-4A є непридатним для полірування поверхні (111)В внаслідок невідтворюваності процесу травлення. При ХДП поверхонь (111)А та (111)В у полірувальному протравлювачі на основі молочної кислоти на поверхні (111)А формується сходинкоподібна морфологія типу «апельсинової шкірки» з середньою висотою сходинок 0,5–1,06 мкм, що складається із взаємно паралельних площин, розміщених з середньою періодичністю 80–100 мкм, нахилених під малим кутом до поверхні нижньої сходинки. Полірувальний протравлювач, виготовлений на основі винної кислоти, формує морфологію поверхонь (111)А та (111)В різним чином. На стороні (111)А з'явилися ямки травлення, глибина яких збільшувалась із збільшенням часу травлення і їх природа пояснювалась з точки дислокаційної моделі травлення [53], згідно з якою ямки травлення – це вихід дислокацій на поверхню (111)А. Простір навколо лінії дислокації є неоднорідним внаслідок відповідного розподілу механічних напружень. Існують зони механічного стиснення і розтягнення кристалічної ґратки, які оточують ядро дислокації, що впливає на швидкість травлення. Поверхня (111)А мала дзеркально-гладкий вигляд з $R_z \leq 0,05$ мкм, що дозволяло вирощувати на ній автоепітаксійні шари InSb. На сторонах (111)А та (111)В при хімічній обробці у протравлювачі, виготовленому на основі винної кислоти, залишків оксидних шарів In_2O_3 та Sb_2O_5 не виявлено. Протравлювач на основі винної кислоти був використаний для дослідження швидкості травлення поверхні (111)В після механічного полірування. Встановлено, що існування двох або трьох ділянок залежності швидкості травлення від глибини стравленого шару пояснюється різною структурою приповерхневої області стравленого шару, у тому числі і наявністю механічних порушень. На першій і другій ділянках швидкості травлення становлять 3 та 1 мкм/с відповідно, а глибина цих ділянок є в межах 6–15 мкм. На глибинах більших за 20 мкм швидкість травлення зменшується до 0,2 мкм/с, а глибина шару сягає 40 мкм. Зміну швидкості травлення на першій і другій ділянках автори роботи [40] пов'язують із впливом тріщинуватого та дислокаційного порушення шарів [23], а на третій – з шарами пружних деформацій. Таким чином, після ХМП рекомендується стравлювати InSb до глибини 40–50 мкм для ліквідації шару пружних деформацій, а після механічного полірування – до 70 мкм.

Хіміко-динамічне полірування InSb з кристалографічною орієнтацією поверхні (100) та (111)В розглянуто в [33, 34]. Процес ХДП InSb здійснювався після ХМП обробки поверхонь за участю суспензії аеросилу. Очищення поверхні від забруднень після ХДП відбувалось триразовим 5-хвилинним кип'ятінням у CCl_4 (знежирення) та ізопропиловому спирті з наступним промиванням у потоці деіонізованої води та просушуванням на центрифугі, кількість обертів якої становила 1200 об/хв. Структурна досконалість поверхні після ХДП досліджувалась електроннографічним способом. Побудовано лінії рівних швидкостей розчинення у трикутнику розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HF--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (трикутник Гіббса), та виявлено область складів полірувальних протравлювачів з $\text{HF} \leq 20$ об.%, що відзначається високою полірувальною здатністю з $R_z \cong 0,02$ мкм [34]. Установлено залежність швидкості травлення поверхонь (111)В від концентрації H_2O_2 (об.% при співвідношеннях $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{:HF}$, що дорівнюють 1:1, 2:1, 4:1 та 9:1. Показано, що швидкість травлення має плавний максимум в інтервалі концентрацій 30–40 об.%. Причому для співвідношення $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{:HF}$, яке дорівнює 1:1, швидкість травлення у максимумі $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ становить 40 мкм/хв, а для співвідношення $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{:HF}$, що дорівнює 9:1, – 15 мкм/хв. Установлено, що використання полірувальних протравлювачів складу (об.%) $\text{H}_2\text{O}_2(10\text{--}30\%)$, $\text{HF}(20\text{--}70\%)$ та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(20\text{--}70\%)$ дозволяє отримувати полірувальні поверхні (100), а також (111)В в InSb з $R_z \leq 0,02$ мкм без порушеного шару і за відсутності Sb_2O_5 і In_2O_3 . Для полірувальних розчинів вищезгаданих складів характерним є дифузійно-кінетичний процес розчинення поверхні InSb, що і забезпечує досить мале значення R_z , а також низьке значення енергії активації $E \cong 25$ Дж/моль процесу травлення [34]. Зазначимо, що швидкість полірувального травлення на поверхнях (100) та (111)В приблизно однакова і залежить від

швидкості перемішування травильного розчину. Остаточне промивання поверхні InSb після ХМП здійснюють в ємності з молочною кислотою впродовж 1–2 хв, причому перенесення підкладки з полірувальної установки здійснюється під шаром протравлювача ~1 мм. Після цього підкладка промивається потоком деіонізованої води і просушується на центрифугі. Для реалізації порівняно невеликих швидкостей травлення InSb у [33] запропоновано такий склад полірувального протравлювача (об.%): HF – 2, H₂O₂ – 5, молочна кислота – 30, залишок – вода. Швидкість травлення дорівнює 1,0 мкм/хв, а $R_z \cong 0,02$ мкм за відсутності окисних шарів на поверхні. Розчинність виготовлених на основі азотної кислоти полірувальних протравлювачів розглянуто в роботах [21-23]. Показано, що розчинення InSb у розчинах HNO₃ (1...25 моль/л) обмежено окисненням поверхні, а при складі 7...12 моль/л – дифузією. Було встановлено, що до складу полірувальних протравлювачів повинна входити HNO₃ у кількості не меншій ніж 4 моль/л. Тому запропоновано такий склад полірувальних протравлювачів: HNO₃:HF:CH₃COOH (2:1:1); HNO₃:HCl:H₂O (1:1:1) та інші [23]. Рідкофазне травлення InSb у розчинах системи HNO₃–H₂O, HNO₃–HF–H₂SO₄ та HNO₃–HCl розглянуто в роботі [24]. Показано, що у 70%-ній HNO₃ швидкість розчинення InSb досить повільно зменшується із зменшенням концентрації HNO₃ до 80% її вмісту у розчині протравлювача. Із залежності швидкості розчинення від перемішування розчинів було встановлено, що процес травлення InSb у розчинах 7–12 N HNO₃ обмежується дифузією окисника до поверхні, а уявна енергія активації процесу становить $E = 6–11$ кДж/моль. Детально розглянуто процеси фізико-хімічної взаємодії на межі InSb – розчини системи HNO₃–HCl – комплексоутворювач. З'ясовано вплив оцтової, винної, молочної і щавлевої кислот як компенсаторів на характер травлення поверхні InSb. Побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса) у розчинах указаних систем, досліджено кінетику розчинення та встановлено області складів полірувальних розчинів для кожної із досліджених систем. Склад полірувальних травильних композицій наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Полірувальні протравлювачі для хімічної обробки InSb.

№ п/п	Кристаліграфічна орієнтація поверхонь	Склад, температура травлення T_{mp} , час травлення t_{mp}	Швидкість травлення, мкм/хв	Стан поверхні, стехіометрія	Посилання
1.	(100), (110)	HNO ₃ :HF:H ₂ O = 5:5:2, $T_{mp} = 25–29$ °C, $t_{mp} = 20$ с	–	–	[52]
2.	(100) (111)A (111)B	CP-4. HNO ₃ :HF:HAc = 5:3:3, $T_{mp} = 20–30$ °C, $t_{mp} = 5–30$ с	–	полірувальний для InSb, дзеркальна поверхня типу «апельсинова шкірка»	[52]
3.	(100), (110)	HF:H ₂ O:C ₃ H ₆ O ₆ :H ₂ O = (2–10): (5–20): (30–40), залишок вода, $T_{mp} = 20–30$ °C	2–20 мкм/хв; висока швидкість травлення відповідає складу HF:H ₂ O:C ₃ H ₆ O ₃ = 10:20:40, залишок H ₂ O	полірувальний, відсутня окисна плівка, $R_z \leq 0,02$ мкм	[22]
4.	(100), (111)B	HNO ₃ :HF:HAc:H ₂ O = 2:1:1:10, T_{mp} – кімнатна	~6 мкм/хв	поверхня дзеркальна, $R_z \sim 0,02$ мкм	[33,34]
5.	протравлювач для визначення полярності (111)A або (111)B	HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 2:2:16, T_{mp} – кімнатна	–	–	[40]

№ п/п	Кристалографічна орієнтація поверхонь	Склад, температура травлення T_{mp} , час травлення t_{mp}	Швидкість травлення, мкм/хв	Стан поверхні, стехіометрія	Посилання
6.	(111)А, (111)В	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6 = 4:1:25$, T_{mp} – кімнатна	–	дзеркальна поверхня вигляду «апельсинова шкірка». (111)А – більш дзеркальна	[40]
7.	протравлювач для (111)В; на стороні (111)А – круглі ямки	$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 1:14:20$ T_{mp} – кімнатна	–	(111)В має дзеркальний вигляд	[40]
8.	(100), (111)А, (111)В, (110)	винна кислота+ H_2O_2 +NaCl	хіміко-механічне полірування	$R_z \cong 0,03-0,05$ мкм, присутні оксидні форми Sb_2O_3 та In_2O_3	[31]
9.	–	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = (60-30):(50-15):(40-0)$, $T_{mp} = 296 \text{ K}$, $\gamma = 120$ об/хв	1–27	дзеркальна, $R_z \cong 0,05$ мкм	[24]
10.	не залежить	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{CH}_3\text{COOH} = (30-60):(55-20):(40-0)$, $T_{mp} = 296 \text{ K}$, $\gamma = 120$ об/хв	10–30	дзеркальна	[24]
11.	–	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = (10-74):(24-90):(0-22)$, $T_{mp} = 294 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	1–30	дзеркальна	[24]
12.	не залежить	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = (10-70):(50-90):(0-30)$, $T_{mp} = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	9–45	дзеркальна	[24]
13.	–	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = (10-55):(25-90):(60-10)$, $T_{mp} = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	1–30	дзеркальна	[24]
14.	(211)	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HBr}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = (2-5):(72-98):(0-23)$, $T_{mp} = 291 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	2,0–12,7	дзеркальна, $R_z = 0,013$ мкм	[32]
15.	(211)	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HBr}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = (2-8):(71-98):(0-21)$, $T_{mp} = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	2,0–12,0	дзеркальна, $R_z \leq 0,02$ мкм	[32]
16.	(211)	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HBr}:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = (2-7):(57-98):(0-36)$, $T_{mp} = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	2,0–12,7	дзеркальна, $R_z \leq 0,02$ мкм	[32]
17.	(211)	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HBr}:\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = (2-10):(30-98):(0-60)$, $T_{mp} = 295 \text{ K}$, $\gamma = 86$ об/хв	1,0–10,0	дзеркальна, $R_z \leq 0,02$ мкм	[32]
18.	(111)А, (111)В	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 5:3:14:11$, $T_{mp} = 20$ °С. Той же склад, $T_{mp} = 20$ °С.	0,6 мг/хв·см ² 1,6 мг/хв·см ²	дзеркальна дзеркальна	[37] [37]
19.	(111)А, (111)В	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$:винна кислота = 2:8:1:3, $T_{mp} = 20$ °С. Той же склад, $T_{mp} = 20$ °С.	0,02 мг/хв·см ² 0,03 мг/хв·см ²	дзеркальна дзеркальна	[37] [37]
20.	(111)А, (111)В	HNO_3 :винна кислота = 1:10, $T_{mp} = 20$ °С. Той же склад, $T_{mp} = 20$ °С.	0,5 мг/хв·см ² 0.05 мг/хв·см ²	дзеркальна дзеркальна	[37] [37]
21.	(111)А, (111)В, (110)	$\text{HNO}_3:\text{HF} = 1:1$, T_{mp} – кімнатна	швидкий	дзеркальна	[53]
22.	не залежить.	HNO_3 :молочна кислота = 1:1	–		[53]
23.	(211)	диметилформамід: гліцерин:бром = 60:5:2, $T_{mp} = 65$ °С, $\gamma = 50-100$ об/хв	–	дзеркальна, $R_z \leq 0,05$ мкм	[53]

Вплив хімічної обробки на стан полярних поверхонь (111)А та (111)В вивчався у роботах [37–39]. Так, у [39] повідомлялось, що при однаковій механічній обробці глибина порушеного шару на поверхні (111)В у два рази більша, ніж на поверхні (111)А. Поверхня (111)В більш реакційноздатна і швидкість її розчинення у сильних окиснювальних середовищах при порівняно низьких температурах на порядок вища, ніж поверхні (111)А. Було виявлено, що при однаковій обробці поверхонь вони мали різний поверхневий потенціал і різну густину поверхневих станів. Вплив протравлювачів СР-4 HF:HNO₃:CH₃COOH при співвідношенні 3:5:5 та повільного, виготовленого на основі винної кислоти, на стан поверхонь досліджувався методом ефекту поля [37-39]. До хімічної обробки поверхня зразків знежирювалась у киплячому CCl₄ та промивалась у деіонізованій воді. Встановлено, що приповерхнева область *p*-InSb збагачувалась дірками, причому поверхня (111)А сильніше, ніж (111)В. Ефект збагачення основними носіями пояснювався формуванням позитивного заряду у власному оксиді InSb, який складався з оксидів індію та стибію. Густина швидких поверхневих станів суттєво змінюється при різних обробках. Так, наприклад, при обробці у протравлювачі СР-4 густина поверхневих станів на поверхнях (111)А та (111)В приблизно однакова і становить $(3-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а при обробці повільним протравлювачем $(5-10) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (77 К). Відсутня чітка залежність густини станів від кристалографічної орієнтації поверхонь. Було висловлено припущення, що швидкі поверхневі стани не є характеристикою матеріалу [39].

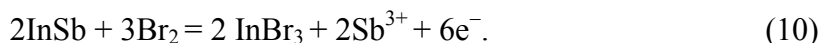
У роботі [37] також досліджувались швидкості та енергії активації розчинення поверхонь (111)А та (111)В в InSb *n*- та *p*-типу провідності. Механічна обробка поверхні зразків була багатостадійною із зміною розміру зерна абразиву зі зменшенням його при кожній наступній обробці у такій послідовності: 10, 5, 3, 1 та <1 мкм. Після цього зразки промивали у CCl₄ і полірували на замші, змоченій водою, з наступною відмивкою у дистильованій воді. Після цього поверхня зразків протравлювалась модифікованим СР-4А та виготовленим на основі HNO₃ (див. табл. 1).

Механізми розчинення *n*-InSb у бромвмісних протравлювачах розглянуто у роботах [26, 55-57]. Із вимірювань електродних потенціалів In, Sb, InSb у бромисто-водневих розчинах та даних кількісного аналізу гравіметричного методу вимірювання маси InSb до і після взаємодії з розчином протравлювача встановлено, що сурма у розчинах 2–20 об.% Br₂ у HBr заряджається позитивно. На основі кількісних вимірювань з'ясовано, що для розчинення 1 моля InSb необхідно 3 моля бромиду, а тому взаємодію бромиду з InSb можна описати рівнянням [26]:



Експериментально підтверджено збагачення сурмою поверхні InSb при її розчиненні у бромвмісних протравлювачах системи Br₂–HBr–H₂O, причому процес збагачення поверхні сурмою відбувається за багатостадійною схемою реакцій, що протікають паралельно. Припускається, що процес розчинення InSb починається з реалізації окисно-відновної реакції (9). У результаті цього дифузійний шар протравлювача насичується іонами сурми, а на поверхні InSb, зануреного у розчин протравлювача, формуються ділянки мікрокатодів і мікроанодів. Найбільш імовірною причиною утворення мікроелектродів є кристалографічна неоднорідність поверхні InSb, її забруднення, локальні зміни концентрації протравлювача та ін. Сурма, яка виділяється на мікрокатадах, компенсує від'ємно заряджені ділянки поверхні, при цьому утворюється гальванічна пара Sb–InSb. Сурма, яка виділилася на мікрокатоді, буде катодом, а розчинена поверхня InSb – анодом. Тоді реакції, які протікають на мікроелектродах, можна записати таким чином.

На поверхні InSb (анодні ділянки) взаємодія з бромом відбувається за реакцією:



На катодних ділянках поверхні InSb, вкритого сурмою, – за реакцією:



де Sb^0 – нейтральна сурма. На думку авторів [26], сурма, яка виділилася на поверхні InSb, не викликає її пасивацію, оскільки наступна порція протравлювача спричиняє розчинення Sb^0 , крім того, плівки сурми не однакові за товщиною. Для зменшення виділення сурми на поверхні InSb у процесі хімічної обробки у бромвмісних протравлювачах рекомендується застосовувати свіжі протравлювачі з мінімальним вмістом продуктів розчинення, відмивання зразків необхідно проводити швидко, уникаючи затримки розчинника на поверхні InSb, а також використовувати комплексоутворювачі у складі протравлювачів. Пропонується розчинення InSb у бромвмісних протравлювачах проводити в електричному полі, яке згідно з електрохімічною реакцією (11) повинно вплинути на осадження іонів сурми Sb^{3+} на поверхню InSb.

У роботах [28, 29, 32] розглянуто процеси фізико-хімічної взаємодії InSb з перспективними травильними композиціями нового класу – бромвиділяючими, виготовленими на основі системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$. У водних розчинах вихідні компоненти взаємодіють з виділенням бромиду за реакцією:



У залежності від співвідношення $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}_2$ у певному розчині, бром, що виділився, може розчинитись з надлишком HBr , утворюючи травильні суміші, схожі за складом та властивостями з відомими розчинами системи $\text{Br}_2\text{--HBr}$ [22], або реалізуватись у вільному стані з надлишком H_2O_2 . Недоліком органічних розчинників бромиду, таких як CH_3OH , CH_5OH , є їх випаровування в процесі полірування, що зумовлює зміну заданої концентрації розчину і, як правило, призводить до невідтворюваності результатів. Крім того, метанол та чотирихлористий вуглець є сильно токсичними речовинами. Зазвичай, розчини бромиду в метанолі або в бромідній кислоті для полірування сполук A_3B_5 використовують при порівняно невеликих концентраціях бромиду у розчині $C_{\text{Br}_2} \leq 6 \text{ об.}\%$, а залежність швидкості травлення від концентрації бромиду у розчині має лінійний характер [22]. Протравлювачі на основі системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ готують, попередньо охолодивши складові розчину (H_2O_2 та HBr), а потім повільно змішують їх малими порціями один з одним при обережному перемішуванні для уникнення бурхливої реакції взаємодії. Для стабільної дії підготовлених розчинів їх витримують упродовж 1–2 годин. Після травлення зразки промивають значною кількістю деіонізованої або дистильованої води. Для кращого відмивання поверхні InSb від залишкових продуктів хімічних реакцій полірування використовували 10% водний розчин NH_4OH , а сам процес відмивання здійснювали за схемою: промивання у дистильованій та деіонізованій воді → промивання у 10% водному розчині NH_4OH → промивання у дистильованій та деіонізованій воді.

3. ПАСИВАЦІЯ АКТИВНОЇ ОБЛАСТІ ФОТОДІОДІВ

Розвиток виробництва фокальних матриць InSb фотодіодів пов'язаний зі зменшенням їх активної площі, що дає можливість збільшити розмір матриці і поліпшити її технічні параметри. У роботі [45] повідомлялось про розробку фокальних матриць з активною площею фотодіода $30 \times 30 \text{ мкм}^2$. Зменшення активної площі призводить до збільшення впливу поверхневого струму у загальному темновому струмі фотодіода, а тому проблема зменшення поверхневого струму фотодіода є актуальною. Відомо [5, 37-39, 73], що поверхня вузькощілинних напівпровідників A_3B_5 (InSb, InAs та їх твердих розчинів) характеризується високою густиною поверхневих станів у забороненій зоні, що зумовлює закріплення (піннінг) рівня Фермі. Як правило, хімічно полірована поверхня цих матеріалів з природним оксидним шаром характеризується значною швидкістю поверхневої рекомбінації $(0,5\text{--}1,0) \cdot 10^4 \text{ см/с}$ [15, 16]. Крім того, на гетеромежі InSb/власний оксид у залежності від

енергетичного положення, закріпленого поверхневими станами рівня Фермі, може відбуватись вигин енергетичних зон матеріалу, що призводить до збагачення основними носіями приповерхневої області з формуванням $n-n^+$ або $p-p^+$ структури. Наявність такої структури зумовить значний поверхневий струм крізь n^+ - або p^+ -області. А тому в діелектрику, що межує з InSb, повинен бути вбудований такий заряд, щоб вигин зон в InSb у приконтатній з діелектриком області мав збіднений характер для основних носіїв заряду. Якщо діелектрик контактує з p -InSb, то вбудований заряд повинен бути негативно зарядженим, а якщо з n -InSb – навпаки.

Під пасивацією поверхні InSb у вужчому розумінні маємо на увазі зменшення густини поверхневих станів на гетеромежі InSb/оксидна плівка шляхом заміни власного оксиду іншим. У структурі Si/SiO₂ власний оксид виконує одночасно як пасивуючу, так і захисну функцію. У InSb такого вдалого поєднання власного оксиду з матеріалом немає, а тому пасивуючу функцію виконує один з діелектричних шарів, а захисну – інший. Так, наприклад, в роботі [5] повідомляється про формування пасивуючої анодної оксидної плівки за участю сульфиду натрію Na₂S або персульфіду амонію (NH₄)₂S, а на останньому етапі виготовлення анодну плівку захищають плівкою SiO_x, нанесену термовакuumним напиленням при температурі нагрівання зразків ~100 °С. У більш широкому розумінні процес пасивації поверхні InSb пов'язується із різними способами обробки поверхні і полягає у нанесенні на неї різних діелектричних плівок для таких цілей: 1) зменшити густину поверхневих станів на гетеромежі InSb/оксидна плівка до розблокування енергетичного положення рівня Фермі поверхневими станами; 2) зменшити втрати фотосигналу на гетеромежі; 3) унеможливити вплив атмосфери на активну область фотодіодів у процесі їх експлуатації.

Пасивувати поверхню означає зменшити її хімічну активність, що у фотодіодах пов'язується із зменшенням центрів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Умовно можна виокремити два головних напрямки проведення робіт з пасивації поверхні InSb: 1) у більшості з них [41-43, 45, 46] нанесення діелектричного шару, призначеного для зменшення густини поверхневих станів на гетеромежі; 2) модифікація поверхні InSb іншими атомами, наприклад, сіркою [44], атомарним воднем тощо, що сприяє зменшенню густини поверхневих станів на гетеромежі InSb/оксидна плівка. До першого напрямку пасивації належить і хімічна сульфідна пасивація підкладок InSb або фотодіодів у водних чи спиртових розчинах сульфиду натрію [58, 59]. Обробка поверхні InSb у водних розчинах сульфиду натрію або персульфіду амонію призводить до видалення власного оксидного шару з поверхні і формування на ній сульфідного пасивуючого шару. Було показано, що в результаті хімічної взаємодії сульфідних розчинів з поверхнею InSb сірка адсорбується як на атомах індію, так і на атомах сурми. При температурах термовідпалу ≥ 350 °С зв'язок сірка-сурма порушується, а зв'язок сірка-індій залишається, а тому пасивуючий шар складається, в основному, із хімічних зв'язків сурма-індій. Хімічну пасивацію підкладок n^+ -InSb(100) у водних розчинах сульфиду натрію розглянуто в [59]. Контроль якості поверхні здійснювали методами РФЕС та атомно-силовою мікроскопією (АСМ). Зразки обробляли одномолярним (1М) водним розчином сульфиду натрію (Na₂S:9H₂O) при температурі 45 °С впродовж 7–10 хв, потім промивали у бідистильованій воді та висушували при кімнатній температурі. Вимірювання спектрів РФЕС підкладок здійснювали на вихідній поверхні, лише сульфидованій та сульфидованій і відпаленій у високому вакуумі. Відпал здійснювався за допомогою нагрівання ІЧ випромінюванням кварцово-галогенної лампи, вмонтованої у вакуумну камеру. На вихідній (несульфидованій) поверхні InSb виявлено основні лінії атомів індію, сурми, кисню та вуглецю. Після сульфидування поверхні чітко проявляються лінії, пов'язані із індієм, сурмою та сіркою, які повністю замінили лінію кисню. Автори роботи [59] лінію сірки пов'язують з утворенням сульфиду сурми, до того ж ця лінія зникає внаслідок вакуумної термообробки при 150 °С. Аналіз фотоемісійного спектра атомів індію на несульфидованій поверхні виявив лінію In-Sb та лінію оксидів індію In-O_y. Після

сульфідациї поверхні лінії In-O_y зникли, а з'явилась лінія, характерна для зв'язку In-S, причому виявився зсув основної лінії зв'язку In-Sb на ~0,37 eV, пов'язаної із зсувом рівня Фермі вглиб зони провідності InSb на 0,37 eV у порівнянні з його вихідним положенням. Термовідпал сульфідованої поверхні при 150 °C не призводив до суттєвої зміни форми спектра рівня індію, а після термовідпалу при температурах 200 та 300 °C інтенсивність компонента зв'язку In-S в спектрі рівня індію зменшується приблизно у два рази. Було встановлено, що обробка поверхні InSb(100) в одномолярному водному сульфідному розчині призводить до повного видалення природного оксиду і до формування поверхневих шарів сульфиду індію та зниження присутності вуглецю на поверхні. Показано, що хімічна обробка поверхні зразків у сульфідному розчині у перші дві хвилини збільшує висоту шару у порівнянні з вихідною на 5 нм, а при подальшій обробці у розчині протягом 2 хв висота шару наближається до вихідної. Цей факт дозволив висловити думку, що в перші 2 хвилини відбувається видалення поверхневого природного шару матеріалу, а зі збільшенням часу обробки поверхні формується сульфідна плівка, товщина якої після 5–6 хв обробки виходить на насичення, тобто час формування сульфідної плівки становить ~5 хв. За допомогою АСМ було вивчено вплив сульфідної обробки на морфологію поверхні. Показано, що морфологія вихідної і сульфідованої впродовж 4 хв поверхні InSb не змінюється і являє собою атомарно-гладкі тераси, розділені одинарними або здвоєними східцями висотою ~0,3 або 0,6 нм відповідно. Встановлено, що термосорбція і процес сульфидування поверхні InSb(100) не викликає зміни морфології поверхні на нанорозмірному рівні і підтверджує наявність ефекту відсутності травлення InSb у процесі сульфидування його поверхні. Показано, що обробка поверхні InSb(100) у водному розчині сульфиду натрію і наступним відпалом у вакуумі при 150 °C призводить до повного видалення кисню з поверхні і суттєвого зниження вмісту вуглецю. При цьому поверхня покривається шаром сульфиду індію, який утримується на поверхні навіть при термовідпалах при 300 °C, у той же час сульфід сурми зникає при термовідпалі з $T = 150$ °C. Виявлено розблокування поверхневими станами рівня Фермі на гетеромежі InSb/InS і його зміщення вглиб зони на 0,37 eV у порівнянні з вихідною поверхнею InSb з природним оксидом. Установлено, що під час сульфидування поверхні не відбувається її травлення, а лише розчинення шару природного оксиду і формування на його місці пасивуючого сульфідного шару [59]. Сульфідну пасивацію активної області мезоструктурних фотодіодів GaInAsSb/GaAlAsSb та InAsSbP/InAs та її вплив на зворотні темнові струми розглянуто у роботі [58]. Зразки фотодіодів занурювались у розчин при кімнатній температурі на 2 хв, а потім просушувались на повітрі. Після пасивації у розчині Na₂S у і-C₃H₇OH темнові струми цих фотодіодів зменшувались приблизно на порядок величини. Причому ВАХ пасивованих фотодіодів без спеціального захисту не деградували впродовж 4 років. Зменшення темнового струму у пасивованих фотодіодах пояснюється зменшенням внеску поверхневого струму в загальний темновий струм.

Одним із різновидів сульфідної пасивації поверхні InSb є електрохімічна пасивація, яка реалізується нанесенням анодно-окисних плівок (АОП) за участі електролітів, виготовлених на основі сульфиду натрію Na₂S або персульфіту амонію (NH₄)₂S₂O₈, але в склад яких входить сірка [5]. Анодування проводили в гальваностатичному режимі при густині струму 0,02–0,5 mA/cm² або потенціостатичному режимі при напрузі 12–30 В. Густина поверхневих станів на гетеромежі InSb/АОП становила (0,2–3,0)·10¹¹ см⁻². Пасивуюча АОП товщиною 0,03 мкм у подальшому захищалась шаром монооксиду кремнію товщиною ~0,5 мкм, який наносився вакуумним термічним напиленням. Склад розчину визначається верхньою межею розчинності у гліцерині, а об'ємне співвідношення суміші розчину та ізопропилового спирту вибране таким чином, щоб забезпечити найбільш однорідну товщину АОП по площі підкладки InSb з фотодіодом. При густині струму <0,02 mA/cm² формування АОП практично не здійснюється, а при $J \geq 0,5$ mA/cm² і напрузі 30 В відбувається зміна вбудованого заряду на позитивний.

Суттєве зниження поверхневих струмів у діодах Шотткі Au/InSb спостерігалось при сульфидуванні поверхні в Na₂S [47].

Несульфідну пасивацію поверхні розглянуто у роботах [42, 43, 49-51]. Так, наприклад, у [43] досліджуються властивості анодного оксиду, сформованого в електроліті 0,1 М КОН на (111) поверхні *n*-InSb з концентрацією електронів $(7,5-9,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Дослідженням ВАХ та ВФХ при $T = 77 \text{ К}$ встановлено наявність мілких та глибоких центрів на гетеромежі InSb/анодний оксид, поверхнева концентрація яких становила $4,15 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ та 10^{12} см^{-2} відповідно. Побудовано енергетичну діаграму гетеропереходу InSb/анодний оксид, та сформульовано гіпотезу про природу глибоких і мілких станів на гетеромежі такої структури. Детальне вивчення технологічних умов формування анодних оксидів з електролітів КОН з різною рН на поверхнях *n*-InSb(111)А та (111)В з $n \cong (2,0-7,0) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (77 К) та їх складу, який визначався методом оже-спектроскопії і ВФХ МДН структур, дозволило з'ясувати природу станів на гетеромежі таких структур. Показано вирішальний вплив локалізованого в анодному окисненому шарі неокисдованого Sb на концентрацію пасток. Зменшення їх густини шляхом збільшення рН КОН сприяє покращенню ВФХ МДН структур. Використання низькотемпературного осадження шарів SiO₂ піролітичним розкладом силану у присутності кисню на поверхню InSb(111)В дозволило знизити густину поверхневих станів на гетеромежі InSb/SiO₂ до рівня $N_{SS} \sim 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ та отримати безгістерезисну ВФХ [45]. Вплив поверхневих струмів витоку значно посилюється при зменшенні розмірів фотодіодів, наприклад у фокальних матрицях [45]. Для пасивації поверхні *n*-InSb(111)А та (111)В, на якій сформована матриця фотодіодів, використано новий спосіб, який полягає у фотолізі ($\lambda \cong 0,25 \text{ мкм}$) реактивних газів SiH₄ та N₂O при температурі $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Процес осадження SiO_x було оптимізовано співвідношенням вмісту газів, які надходили у реактор з метою одержання майже безгістерезисних ВФХ МДН структур *n*-InSb/SiO_x. Кращі ВФХ МДН структур було отримано при співвідношенні вмісту газів N₂O/SiH₄ = 30/2, які мали майже безгістерезисний характер. Для стравлювання природного оксиду рекомендується використовувати розбавлений розчин HCl. Густина станів на межі оптимізованих МДН структур становила $\sim 2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (77 К). Для пасивації поверхні (111)А для стравлювання природного оксиду використовували розчин HF з наступним ретельним промиванням у деіонізованій воді.

У [49] для пасивації поверхні *n*-InSb(111) низькотемпературним плазмовим газофазним методом наносили діелектричні плівки такого складу: 0,4 мкм SiO₂+0,4 мкм Si₃N₄+0,5 мкм Si₃N₄/SiO₂, причому ВФХ таких МДН структур має безгістерезисний характер. Перед нанесенням діелектричних шарів підкладка оброблялась полірувальним протравлювачем CP-4A складу HNO₃:CH₃COOH:HF:H₂O (2:1:1:10). Склад шарів нанесених плівок та їх легування компонентами підкладки вивчали методом РФЕС, а морфологію – АСМ. Було виявлено легування плівок SiO₂, Si₃N₄ і структури Si₃N₄/SiO₂ сурмою або оксидами сурми. Показано, що ступінь легування діелектричних шарів впливає на швидкість травлення. У цій же роботі розглянуто вплив очищення підкладки *n*-InSb(111) на пасивацію поверхні діелектричними шарами SiO₂, Si₃N₄ або двошаровою структурою Si₃N₄/SiO₂, сформованих методом плазмового хімічного газофазного нанесення (PECVD). Морфологію поверхні шарів, їх склад вивчали, використовуючи методи АСМ та РФЕС. Порухений шар з підкладок стравлювався за допомогою модифікованого полірувального протравлювача CP-4A. Дослідження складу діелектричних плівок показало присутність в них при товщині 0,4–0,5 мкм сурми елементарної або її оксиду SbO_x. При додатковій фінішній обробці поверхні InSb іонами плазми, а також прогріванні при 390 °C упродовж 10 хв, присутність елементарної сурми або її оксидів у пасивуючих діелектричних шарах суттєво зменшилась. ВФХ МДН структур, виготовлених на таким способом підготовлених поверхнях, мали безгістерезисний характер. Для порівняння було виготовлено МДН структури, в яких анодний оксид використовувався як діелектричний шар. При цьому поверхня InSb протравлювалась лише в CP-4A. У таким способом виготовлених МДН структурах часто

спостерігався гістерезис ВФХ, що вказувало на значну густину поверхневих станів на гетеромежі МДН структури. Взаємозв'язок між хімічною обробкою поверхні *n*-InSb та виготовленими МДН-структурами *n*-InSb/SiO₂ розглянуто в [50]. Поверхня всіх зразків знежирювалась послідовно в органічних розчинниках – трихлоретилені, ізопропанолі – та промивалась в деіонізованій воді. Далі проводилось травлення шару товщиною ~1 мкм під дією світла в полірувальних протравлювачах, виготовлених на основі сірчаної або молочної кислоти. Наступним кроком була анодизація, яка здійснювалась у розчині КОН та Na₂S. Густина струму при анодизації була постійною і становила ~0,32 мА/см². Кінцева напруга при анодизації досягала значення більшого за 10 В. Низькотемпературним CVD-методом на анодизовані InSb-структури наносився шар SiO₂ товщиною ~0,25 мкм. У ролі металічного контакту використано структуру Ti/Au як до *n*-InSb, так і до SiO₂. ВФХ МДН структур вимірювали на частоті 1 МГц при 77 К. Установлено, що безгістерезисний характер ВФХ спостерігався у структурах, виготовлених при фінішній обробці поверхні з використанням полірувального протравлювача, створеного на основі сірчаної кислоти, та анодизованих у розчинах КОН, а також у Na₂S. Дослідження впливу анодизації на струми поверхневого витоку виявило їх зменшення більше ніж на порядок величини.

4. ДИФУЗІЯ Cd в InSb

Дифузія Cd в InSb досліджувалась у роботах [74, 78-80], причому у [78, 79] – методом пошарової авторадіографії, у [80] – методом *p-n*-переходу, суть якого викладена у [72,75]. Для дослідження процесу дифузії у [78] використовували *n*-InSb кристалографічної орієнтації (111) з $n = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та $\mu = 5,4 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77 К). Дифузійний відпал проводили у вакуумованих і заповнених аргоном кварцових ампулах при тиску ~1 атм упродовж декількох сотень годин. Поверхню зразків готували механічною обробкою з наступним травленням порушеного шару. Після підготовки поверхні на неї електролітичним методом із розчину Cd¹¹⁵Cl₂ наносили шар радіоактивного ізотопу Cd¹¹⁵. Після відпалу зразки промивали у гарячій соляній кислоті для травлення з їх поверхні шару кадмію. Після чого бокові поверхні зразків механічно чистили для уникнення впливу на авторадіографічні вимірювання. Встановлено, що в інтервалі температур 250–500 °С залежність коефіцієнта дифузії Cd в *n*-InSb від температури можна апроксимувати виразом:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (13)$$

де $D_0 = 1,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ – передекспоненціальний множник, $\Delta E = 1,1 \text{ еВ}$ – енергія активації.

Показано, що розчинність Cd в InSb має ретроградний характер з максимальним значенням $2,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при 400 °С, а при температурах 253 та 496 °С її значення становлять $(1,3-1,5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і $(8-9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ відповідно. Дифузія Cd в *n*-InSb (111) вивчалась у роботі [79] з використанням радіоактивного ізотопу кадмію Cd¹¹⁵ та методом пошарового зняття легованого InSb. Для досліджень використано підкладки з $n = 4,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ та $\mu = 3,0 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77 К). Після механічної обробки поверхні порушений шар травлювався у SP-4. Зразки *n*-InSb та наважки 0,5 мГ ізотопу кадмію розмішувались у кварцовій ампулі, яка вакуумувалась до значення $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, при цьому робочий об'єм ампули був 5 см^3 . Установлено, що в інтервалі температур 400–500 °С і тривалості дифузії 48 годин розподіл концентрації кадмію апроксимується *erfc*-функцією [72]. Гранична розчинність становила $\sim 6,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і відповідала температурі дифузії 475 °С. Температурна залежність коефіцієнта дифузії апроксимувалась виразом (13) з $D = 1,26 \text{ см}^2/\text{с}$ та $E = 1,75 \text{ еВ}$, що суттєво відрізняється від аналітичних значень, знайдених у роботі [78]. Закономірності процесів дифузії Cd у *n*-InSb методом *p-n* переходу вивчались у роботі [80]. Як дифузанти використано сполуку In–Sb–Cd з відповідним вмістом компонентів 5–45–50 атом.%. Як підкладки використано *n*-InSb (111) з $n = (1,0-10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ та $\mu_n = 1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77 К). Хімічне полірування поверхні InSb здійснювалось 0,1N йодид-метанольним протравлювачем. Процес

дифузії проводився у кварцових ампулах з вакуумом $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в інтервалі температур 250–400 °С. Установлено, що глибину p - n переходу в залежності від часу дифузії у досліджуваному інтервалі температур можна апроксимувати виразом:

$$L_{p-n} = A(t)^{1/2} \cdot \exp(-E/kT), \quad (13)$$

де $A = 40,5$ см/год^{1/2} – стала, t – час дифузії у годинах, $E = 0,8$ еВ – енергія активації.

5. ВИГОТОВЛЕННЯ ДИFUZІЙНИХ InSb p - n ПЕРЕХОДІВ

У роботі [77] InSb p - n переходи виготовляли дифузією кадмію у підкладки n -InSb кристалографічної орієнтації (100) з $n = (1-2) \cdot 10^{15}$ см⁻³ (77 К). Поверхню підкладок після технологічних операцій шліфування, полірування готували методом ХМП у розчині 2–3 об.% Br₂–HBr. Товщина шару, яка стравлювалась методом ХМП, становила 120–150 мкм з обох боків підкладки. Матеріал полірувальника (батист) виконував роль джерела механічних напружень на полірувальній поверхні. Структурна досконалість приповерхневої області підкладок після ХМП оцінювалась за півшириною кривих коливання рентгенівського дифракційного відбивання, вона становила 17–19 кутових секунд, що свідчило про відсутність порушеного шару. Фінішну обробку поверхні підкладок проводили методом хіміко-динамічного полірування у розчині тих же протравлювачів, що і ХМП. Дослідження півширини кривих коливання після фінішної обробки поверхні показали їх збіг як до дифузії, так і після, що свідчило про факт відсутності порушеного шару вже після операції ХМП. Товщина стравленого шару після ХМП становила 15–20 мкм з обох боків підкладки. Дифузії Cd у підкладки здійснювали трьома способами – ізотермічним, двотемпературним та комбінованим. Ізотермічний (TR₁) – це такий, при якому дифузанти та підкладка знаходились в одній температурній зоні печі, їх температура була 420 °С, а процес дифузії тривав 1,5 год. Двотемпературний (TR₂) – при якому дифузанти і підкладка знаходились у різних температурних зонах. Температура в зоні дифузанта дорівнювала –380 °С, а в зоні підкладки – 420 °С. Тривалість процесу дифузії також дорівнювала 1,5 год. Третій спосіб дифузії кадмію у підкладки n -InSb (TR₃) реалізовувався комбіновано у два етапи. На першому етапі проводилась дифузія кадмію при температурі 380 °С упродовж 1,5 год. На другому етапі відбувався термовідпал зразків у кварцових вакуумованих ампулах при температурі 420 °С упродовж трьох годин при відсутності дифузанта в ампулі. Перший і другий етапи при комбінованому способі дифузії (TR₃) здійснювались у двох ампулах. Після проведення першого етапу ампулу розгерметизували і зразки для розгонки розміщали у другу ампулу, яка вакуумувалась. Обов'язково у кожному ампулу додатково вводили певну кількість подрібненого Sb, призначеного для створення у вільному об'ємі насиченої пари Sb для уникнення його ревіпарування з поверхні підкладки. Глибина p - n переходу визначалась за зміною сигналу термо-ерс при пошаровому стравлюванні p -області переходу на стадії виготовлення мезаструктури. Процес формування мезаструктури здійснювався з використанням того ж бромвмісного протравлювача, що і при ХМП підкладки. Після виготовлення мезаструктур вони сульфидувались у насиченому розчині Na₂S в ізопропиловому спирті за методикою роботи [58]. Захист поверхні мезаструктури здійснювався нанесенням полікристалічних шарів CdTe товщиною 1,0–1,5 мкм на поверхню InSb при температурі підкладки 120–130 °С. Як контакт до p -InSb використано сплав In–Zn з трипроцентним вмістом цинку у сплаві, до n -InSb використано чистий In. Середня концентрація дірок у приповерхневій p -області переходів товщиною 0,5 мкм була $(7-8) \cdot 10^{17}$ см⁻³ (77 К) і визначалась з вимірювань диференціального ефекту Холла. Використання захисних полікристалічних шарів CdTe для InSb пов'язано з ідеальною узгодженістю параметрів кристалічної ґратки контактуючих матеріалів та їх термічних коефіцієнтів розширення, що сприяє зменшенню поверхневих станів межі гетеропереходу CdTe/InSb [62-66].

Еволюцію методів виготовлення дифузійних InSb та їх параметрів показано у табл. 2.

Таблиця 2. Параметри дифузійних InSb фотодіодів при 77 К. $T_{\text{АЧТ}}$ – температура абсолютно чорного тіла.

№ п/п	Режими імплантації	A , см ²	J_0 , А/см ²	β	R_0A , Ом·см ²	$J(U = -0.2 \text{ В})$, А/см ²	γ	U_B^* , В	S_i , А/ВТ	D_λ^* , см·Гц ^{1/2} ·ВТ ⁻¹	Виробник
1.	—	$7,8 \cdot 10^{-3}$, планар.	—	—	$1 \cdot 10^4$	—	—	—	3	$1,0 \cdot 10^{11}$, $\Theta = 60^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 5,2$ мкм, $T_{\text{АЧТ}} = 500$ К	2016, Каталог Judson, США
2.	Комбінована дифузія кадмію: дифузія 380 °С, відпал 420 °С, підкладка $n = (1-2) \cdot 10^{15}$ см ⁻³	$1,4 \cdot 10^{-2}$, меза	$2,9 \cdot 10^{-7}$	1,6	$3,5 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^4$	7,5	2,2	$4,8 \cdot 10^{10}$, $\Theta = 2\pi$, $\lambda_{\text{max}} = 5,2$ мкм	2016, [77], ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
3.	Дифузія кадмію в n-InSb з $n = 2,0 \cdot 10^{15}$ см ⁻³	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	1,5	$2,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^5$	9,0	—	—	2010, [9], Semiconductor Component Industry, Іран
4.	Лазерно-стимульована дифузія телуру в p-InSb з $p = 8 \cdot 10^{13}$ см ⁻³	$2,8 \cdot 10^{-3}$, меза	$8,5 \cdot 10^{-7}$	1,6	$1,3 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^5$	2,5	—	—	1984, [82], МИФИ, Росія
5.	Дифузія 386 °С, $T_n \cong 440$ °С в n-InSb з $n = 2,0 \cdot 10^{15}$ см ⁻³ упродовж 7 год	$1 \cdot 10^{-4}$, меза	$5 \cdot 10^{-8}$	1,5	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^5$	9,0	—	—	1990, [7], Chung-Chan Institute of Science and Technology, Китай
6.	Дифузія цинку в n-InSb (100) з $n = (1,0-2,0) \cdot 10^{14}$ см ⁻³ при $T = 355$ °С	$2,5 \cdot 10^{-5}$, планар.	$4,5 \cdot 10^{-6}$	1,7	$2,5 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^4$	5,0	—	$1,8 \cdot 10^{10}$, $\Theta = 2\pi$, $T_{\text{АЧТ}} = 500$ К	1983, [3], Mitsubishi Electronic Corp., Японія
7.	Дифузія кадмію в n-InSb	$\sim 2,0 \cdot 10^{-3}$, меза	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,5	$1,2 \cdot 10^7$	—	$2,5 \cdot 10^5$	6,5	2,5	$1,0 \cdot 10^{11}$, $\Theta = 60^\circ$, $T_{\text{АЧТ}} = 500$ К	1988, [2], Cincinnati Electronics Corp., США

Примітка. Коефіцієнт випрямлення γ визначається відношенням прямого і зворотного струмів ВАХ при напрузі зміщення $U = \pm 0,15$ В.

6. ВИСНОВКИ

1. Узагальнено літературні дані з технології InSb фотодіодів, виготовлених методом дифузії акцепторної домішки кадмію у *n*-InSb приладної якості. Проаналізовано вплив хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування на структурні та електронні властивості поверхні InSb.

2. Систематизовано дані із пасивації активної області фотодіодів та способів її реалізації.

3. Запропоновано спосіб виготовлення дифузійних InSb *p-n* переходів, у яких загальний темновий струм визначається сумою генераційно-рекомбінаційної та дифузійної складових.

A.V. Sukach, V.V. Tetyorkin, I.M. Matiyuk, A.I. Tkachuk

InSb Photodiodes (Review, Part II)

Analyzed have been the most important technological operations used for preparing the diffusion InSb photodiodes, namely: chemical-mechanical and chemical-dynamic polishing the surface of substrates, passivation of photodiode active area and methods of its realization, diffusion of cadmium as an acceptor impurity. The methods of manufacturing the diffusion InSb *p-n* junctions, in which the total dark current is determined by summing the generation-recombination and diffusion components have been described in details. The published data on manufacturing technology of InSb photodiodes have been generalized.

Keywords: InSb photodiode, passivation, chemical etching, sulphidation, cadmium diffusion.

1. Hulme K.F. and Mullin J.B. Indium antimonide – a review of its preparation, properties and device solid-state electronics applications. *Solid-State Electron.* 1962. **5**, No. 2. P. 211–247.
2. Wimmers J.T., Davis R.M., Niblack C.A. and Smith D.S. Indium antimonide detector technology of Cincinnati Electronics Corporation. *Proc. SPIE.* 1988. **930**. P. 125–138.
3. Nishitani K., Nagahama K. and Mutorani T. Extremely reproducible zinc diffusion into InSb and its applications to infrared array. *J. Electron. Mater.* 1983. **12**, No. 1. P. 125–141.
4. Hurwitz C.E. and Donnelly I.P. Planar InSb photodiodes fabricated by Be and Mg ion implantation. *Solid-State Electron.* 1975. **18**, No. 9. P. 753–756.
5. Астахов В.П., Гиндин П.Д., Карпов В.В., Талимов А.В. Повышение термостойкости фотодиодов на InSb. *Прикладная физика.* 2002. №1. С 56–62.
6. Максимов А.Д. Усовершенствование и унификация базовой имплантационной технологии фотодиодов из антимонида индия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2012. 25 с.
7. Sun Tai-Ping, Lee Si-Chen, Yang Cheng-Jeen. The current leakage mechanism in InSb *p⁺-n*-diodes. *J. Appl. Phys.* 1990. **67**, No. 11. P. 7092–7097.
8. Jialu Liu, Tingting Zhang. Rapid thermal annealing characteristics of Be implanted into InSb. *Appl. Surf. Sci.* 1998. **126**, No. 2. P. 231–234.
9. Moradi M., Daraee M., Hajian M. et al. Optimum concentration of InSb photodiode for minimum low reverse bias leakage current. *Ukr. J. Phys.* 2010. **55**, No. 4. P. 422–424.
10. Simchi H., Bagreani Sh. and Saani M.H. Cleaning InSb wafers for manufacturing InSb detectors. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2006. **33**, No. 1. P. 1–4.
11. M. Daraee, M. Moradi, M. Hajian et al. Effects of 3H etchant on InSb A and B sides array fabrication. *Electron. Lett.* 2009. **45**, No. 18. P. 97.
12. Ozer S. and Besikci C. Assessment of InSb photodetectors on Si substrates. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. **36**, No. 5. P. 559–563.
13. Hall D.N., Aikens R.S., Jouse R. et al. Jonson noise limited operation of photovoltaic InSb detectors. *Appl. Opt.* 1975. **14**, No. 2. P. 450–453.

14. Астахов В.П., Гиндин П.Д., Карпов В.В. и др. Результаты разработки фотодиодов на InSb с ультранизкими темновыми токами для высокочувствительных ПЗС. *Прикладная физика*. 1999. №2. С. 73–79.
15. Герасименко Н.Н., Гузев А.А., Курьшев Г.Л. и др. Применение методов ионного легирования для создания p-n-переходов на InSb и InAs. Новосибирск: Институт физики полупроводников СО АН СССР, 1991. – 40 с. (Препринт 2. Институт физики полупроводников СО АН СССР)
16. Bloom I. and Nemirovsky Y. Surface passivation of backside-illuminated indium antimonide focal plane array. *IEEE Trans. Electron. Devices*. 1993. **40**, No. 2. P. 303–313.
17. Мирошникова И.Н., Гуляев А.М., Недоруба Д.А. Применение шумовой спектроскопии для прогнозирования надежности приемников ИК-излучения на основе антимида индия. *Прикладная физика*. 2003. №6. С. 92–97.
18. Астахов В.П., Туловчиков В.С., Перевошиков В.А. и др. Материаловедческие особенности создания ионно-планарных фоточувствительных структур на монокристаллах InSb. *Прикладная физика*. 2002. №1. С. 118–128.
19. Трохин А.С., Скакун Н.А., Стоянова И.Г. и др. Локализация атомов бериллия в кристаллической решетке антимида индия при ионной имплантации. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1988. №8. С. 144–146.
20. Курьшев Г.Л., Мясников А.М., Ободников В.И. и др. Перераспределение бериллия в InSb и InAs при внедрении ионов и последующем отжиге. *ФТП*. 1994. **28**, №3. С. 439–442.
21. Перевошиков В.А., Скупов В.Д. *Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников*. Нижний Новгород: ННГУ, 1992. 206 с.
22. Перевошиков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. *Высокочистые вещества*. 1995. №2. С. 5–29.
23. Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
24. Даниленко С.Г. Розробка травильних композицій та технологічних процесів формування полірованих поверхонь підкладок арсеніду та антимида індію для приладів ІЧ-техніки: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2000. 15 с.
25. Лукьянчикова Н.Б. *Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах*. М.: Радио и связь, 1990. 296 с.
26. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. Растворение InSb в растворах системы Br₂-HBr-H₂O. *Неорган. материалы*. 1996. **32**, №1. С. 23–25.
27. Томашик З.Ф., Даниленко С.Г., Томашик В.Н. и др. Взаимодействие арсенида и антимида индия с водными растворами азотной кислоты. *Неорган. материалы*. 2000. **36**, №2. С. 153–156.
28. Томашик З.Ф., Кусяк Н.В., Томашик В.Н. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы H₂O₂-HBr. *Неорган. материалы*. 2002. **38**, №5. С. 535–538.
29. Томашик З.Ф., Шелюк И.А., Томашик В.Н. и др. Химическое травление GaAs, GaSb, InAs и InSb, водными растворами системы H₂O₂-HBr-этиленгликоль. *Неорган. материалы*. 2012. **48**, №9. С. 985–989.
30. Мирофянченко А.Е., Коротаев Е.Д., Яковлева Н.И. Исследование морфологии поверхности полупроводниковых подложек InSb, предназначенных для ИК-фотоэлектроники. *Прикладная физика*. 2014. №3. С. 55–60.
31. Кисельова Л.В., Лопухин Ю.С. и др. Влияние режимов химической обработки монокристаллов InSb на состав и структуру поверхности. *Прикладная физика*. 2015. №5. С. 84–89.
32. Шелюк І.О. Взаємодія арсенідів і стибідів галію та індію з водними розчинами H₂O₂-HBr-розчинник: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Івано-Франківськ, 2011. 20 с.
33. А. с. №784635 СССР. МПК3: H01L 21/302 Травитель для химического полирования антимида индия и галлия / Л.Б. Хусид, Б.Д. Луфт, И.А. Свердин и Г.А. Дмитриева. № 2799337/18-25; заявл. 20.07.79; опубл. 30.01.82. Бюл. №4.
34. Луфт Б.В., Хусид Л.Б., Ясен М.Л. Милевский С.Ю. Химическое полирование антимида индия и галлия растворами системы H₂O₂-HF-молочная кислота. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1984. **10**, №8. С. 1260–1264.
35. А. с. №1059033А СССР. МПК: С30В 33/00, С30В 29/40. Полирующий травитель для антимида индия. Л.П. Сорокина, В.П. Улин. № 3425099/23-26; заявл. 07.12.83; опубл. 16.04.82. Бюл. №45.
36. А. с. №521620 СССР. МПК2: H01L 21/30, C23F 1/00. Полирующий раствор для антимида индия. Е.Н. Приходько, Т.И. Ольховикова, Ф.Р. Хашимов и Н.В. Козлова. № 2018216/25, заявл. 26.02.74; опубл. 15.07.76. Бюл. №26.
37. Мазуркевич Я.С., Зозуля Н.И., Костюк Л.С. и др. Травление и некоторые свойства плоскостей (111) InSb. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1975. **11**, №4. С. 613–616.
38. Штабнова В.Л., Кировская И.А. Химический состав поверхности соединений InB^V. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1989. **25**, №2. С. 207–211.

39. Бриллиантов А.И., Коротков А.В., Новотоцкий-Власов Ю.Ф. Эффект поля на поверхностях (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -p-InSb. *Электронная техника. Сер. Материалы*. 1969. №6. С. 61–64.
40. Эминов Ш.Ш. Химическое травление поверхности плоскостей {111} InSb при подготовке к жидкостной эпитаксии. *Fizika*. 2009. **15**, No. 2. С. 96–100.
41. Korwin-Pawlowski M.L., Heassel E.L. Characteristics of MOS capacitors formed on p-type InSb. *phys. status solidi (a)*. 1974. **24**, No. 3. P. 649–652.
42. Landan J.D., Viswanathan C.R. Characterization of improved InSb interfaces. *J. Vac. Sci. Technol.* 1979. **16**, No. 5. P. 1474–1477.
43. Hang R.Y., Yon E.T. Surface study of anodised indium antimonide. *J. Appl. Phys.* 1970. **41**, No. 5. P. 2185–2189.
44. Лебедев М.В., Shimomura M., Fukuda Y. Реконструкция поверхности InSb(III) при адсорбции серы. *ФТП*. 2007. **41**, №5. P. 539–543.
45. Bloom I. and Nemirovsky Y. Surface passivation of backside-illuminated indium antimonide focal plane array. *IEEE Trans. Electron. Devices*. 1993. **40**, No. 2. P. 303–314.
46. Kow-Ming Chang, Jiunn-Jue Luo, Chen-Der Chiang et al. Mesa etching characterization of InSb for high density image array application. *J. Chin. Institute Eng.* 2007. **30**, No. 1. P. 11–16.
47. Park S.H., Song T.Y., Kim H.S. et al. Optimisation the fabrication process of InSb Schottky diodes. *J. Korean Phys. Soc.* 2008. **53**, No. 4. P. 1854–1858.
48. Компаниченко Н.М., Омельчук А.А., Козин В.Ф. Взаимодействие арсенида индия и антимонида галлия с серой. *Неорганические материалы*. 2003. **39**, №3. С. 276–281.
49. Simchi H., Sareminia Gh., Shafiekhani A. et al. Passivation of InSb surface for manufacturing infrared devices. *Infrared Physics & Technology*. 2008. **51**, No. 2. P. 263–269.
50. Odendaal V., Botha J.R. and Aurent F.D. On the processing of InAs and InSb photodiode applications. *phys. status solidi (c)*. 2008. **5**, No. 2. P. 580–582.
51. Shapira Y., Bregman J. and Calahorra Z. Origin and effects of interfaces traps in anodic native oxides on InSb. *Appl. Phys. Lett.* 1985. **47**, No. 5. P. 495–497.
52. *Травление полупроводников: Сб. статей под ред С.Н. Горина. М.: Мир, 1965. 382 с.*
53. Пшеничных Ю.П. *Выявление тонкой структуры кристаллов. М.: Металлургия, 1974. 528 с.*
54. Гнеденков С.В., Зеленских Ю.В., Мищенко Н.М. и др. Химический состав собственного и анодного оксидов на антимониде индия. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1985. **21**, №5. С. 756–759.
55. Старовойтова В.В., Санников В.А. Изучение процесса травления антимонида индия в системе диметилформамид-глицерин-бром. *Электронная техника. Сер. Материалы*. 1980. Вып. 11(48). С. 106–109.
56. Пиняцева Т.М., Комиссарчик М.Х., Орлов Ю.Ф. Химически активные компоненты бром-этанольного травителя полупроводниковых материалов. *Журнал прикладной химии*. 1985. **58**, №11. С. 2589–2592.
57. Мазуркевич Я.С., Зозуля Н.И., Костюк Л.С. и др. Травление и некоторые свойства плоскостей {111} InSb. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1975. **11**, №4. С. 611–616.
58. Лебедев М.В., Шестернев В.В., Куницына Е.В. и др. Пассивация фотодиодов для инфракрасной области спектра спиртовым сульфидным раствором. *ФТП*. 2011. **45**, №4. С. 535–538.
59. Львова Т.В., Дунаевский М.С., Лебедев М.В. и др. Химическая пассивация подложек InSb(100) в водных растворах сульфида натрия. *ФТП*. 2013. **47**, №5. С. 710–716.
60. Jaime-Vasquez M., Stolz J., Jacobs R.N. et al. He⁺ plasma cleaning InSb(112)B surfaces for compound semiconductor heteroepitaxy. *CS MANTECH Conference*. April 14–17. 2088. Chicago, Illinois. 3 p.
61. Simchi H., Raastgoo M., Ranjbar A. et al. Ag⁺ ion milling of InSb manufacturing single electron devices. *Infrared Phys. & Technol.* 2009. **52**, No.1. P. 113–118.
62. Вавилов В.С., Плотников А.Ф., Шубин В.Э. О возможности использования МОП-структур на основе InSb в качестве преобразователей изображения. *ФТП*. 1970. **4**, №3. С. 598–600.
63. Гапонов С.В., Лускин Б.М., Салашенко Н.Н. Сверхрешетки на основе InSb-CdTe, InSb-PbTe, Bi-CdTe. *ФТП*. 1980. **14**, №8. С. 1468–1472.
64. Варламов И.В., Вьюков Л.А., Куликова О.В. и др. Эффект фотопамати в гетеропереходах InSb-CdTe. *ФТП*. 1981. **15**, №12. С. 2423–2426.
65. Варламов И.В., Вьюков Л.А., Гуляев А.М. и др. Исследование структур InSb-CdTe. *ФТП*. 1980. **14**, №10. С. 2045–2047.
66. Быковский Ю.А., Вьюков Л.А., Дудололадов А.Г. и др. Исследование пленочных МДП-структур на основе CdTe-InSb. *Письма в ЖТФ*. 1983. **9**, №17. С. 1071–1074.
67. Зи С.М. *Физика полупроводниковых приборов*. М.: Энергия, 1973. 656 с.
68. Литовченко В.Г., Горбань А.П. *Основы физики микрорелектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник*. Киев: Наукова думка, 1978. 316 с.
69. *Свойства структур металл-диэлектрик-полупроводник*. Под ред. А.В. Ржанова. М.: Наука, 1976. 280 с.
70. Милнс А., Фойхт Д. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. М.: Мир, 1975. 432 с.

71. Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. *Полупроводниковые гетеропереходы*. М.: Сов. радио, 1979. 232 с.
72. Болтакс Б.И. *Диффузия в полупроводниках*. М.: Физматгиз, 1961. 482 с.
73. Маделунг О. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп*. М.: Мир, 1967. 466 с.
74. *Semiconductor and Semimetals*. Ed. by R.K. Willardson and A.C. Beer. Vol. 4. Physics of III-V Compounds. Academic Press: N.Y. and London, 1968. 491 p.
75. *Атомная диффузия в полупроводниках*. Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 684 с.
76. Tetyorkin V., Sukach A., Tkachuk A. InAs Infrared Photodiodes, Chapter 20. In: *Advances in Photodiodes*. Ed. Gian Franco Dalla Betta. INTECH, 2011. P. 427–446.
77. Sukach A.V., Tetyorkin V.V. and Tkachuk A.I. Electrical properties of InSb p-n junctions prepared by diffusion method. *Semiconductor Physics, Quantum Electron & Optoelectronics*. 2016. **19**, No. 3. P. 295–298.
78. Болтакс Б.И., Соколов В.И. Исследование диффузии кадмия в антимониде индия методом послылойной автордиографии. *ФТТ*. 1963. **5**, №4. С. 1077–1081.
79. Гусев И.А., Мулин А.Н., Серегин П.П. О диффузии кадмия в антимониде индия. *ФТТ*. 1964. **6**, №6. С. 1895–1896.
80. Catagnus P.C., Polansky C. and Spratt J.P. Diffusion of cadmium into InSb. *Solid-State Electron*. 1973. **16**, No. 4. P. 633–635.
81. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. *Соединения A^3B^5* (Справочник). М.: Metallurgy, 1984. 144 с.
82. Быковский Ю.А., Вьюков Л.А., Колосов Ю.М. и др. Имплантация легирующих примесей в InSb с помощью лазерного излучения. *Квантовая электроника*. 1984. **11**, №11. С. 2172–2176.

Институт фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки,
03680 Київ, Україна

Отримано 18.09.2016

¹Кіровоградський державний педагогічний
університет ім. Володимира Винниченка
1, вул. Шевченка,
25006 м. Кропивницький, Україна