

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи

Аксенов Максим Сергеевич

**Исследование механизма пассивации поверхности
InAs(111)A фторсодержащими анодными слоями**

специальность: 01.04.10 – Физика полупроводников

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор РАН Терещенко О.Е.

Новосибирск – 2019

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	13
§ 1.1. Проблемы и способы формирования границ раздела диэлектрик/InAs(A_3B_5)	13
§ 1.2. Предварительная химическая подготовка поверхности InAs	16
§ 1.3. Пассивация InAs анодными оксидными слоями	17
1.3.1. Электролитическое окисление InAs	17
1.3.2. Плазмохимическое окисление InAs	20
§ 1.4. Другие способы пассивации InAs	23
1.4.1. Пассивация псевдоморфными слоями Si, Ge	23
1.4.2. Пассивация халькогенидами (S, Se)	25
§ 1.5. Осаждение химически инертных диэлектрических слоев	30
1.5.1. Диоксид кремния (SiO_2)	30
1.5.2. High-k диэлектрики	32
1.5.2.1. Оксид алюминия (Al_2O_3)	33
1.5.2.2. Диоксид гафния (HfO_2)	42
1.5.2.3. Другие диэлектрики ($LaLuO_3$, TiO_2 , Ta_2O_5)	47
1.5.2.4. Формирование границы раздела high-k диэлектрик/InAs методом атомно-слоевого осаждения	48
§ 1.6. Модели состояний на границах раздела диэлектрик/ A_3B_5	55
§ 1.7. Теоретическое моделирование атомного и электронного строения границ раздела диэлектрик/ A_3B_5	62
§ 1.8. Основные результаты и выводы главы 1	67
Глава 2. Описание экспериментальных и численных методик	69
§ 2.1. Описание образцов и методики подготовки поверхности InAs	69
§ 2.2. Электролитическое окисление InAs	70

§ 2.3. Методы исследования физико-химических свойств поверхности InAs, анодных оксидов и границ раздела анодный оксид/InAs	71
§ 2.4. Методы изучения электрофизических свойств InAs МОП-структур....	73
2.4.1 Измерение ВФХ МОП-структур.....	73
2.4.1 Расчет теоретических ВФХ и плотности интерфейсных состояний в МОП-структуре	74
§ 2.5. Квантово-химические расчеты адсорбции и коадсорбции атомов кислорода и фтора на нереконструированную – (1x1) поверхность InAs(111)A.....	76

Глава 3. Разработка метода анодного окисления InAs в низкоэнергетической таунсендовской газоразрядной плазме (ТГП)

§ 3.1. Конструкция установки.....	79
§ 3.2. Изучение процесса окисления InAs в газоразрядной плазме.....	81
3.2.1. Кривые Пашена и однородность горения плазмы	81
3.2.2. Вольт-амперные характеристики газового разряда	83
§ 3.3. Влияние окисления на морфологию поверхности InAs(111)A.....	85
§ 3.4. Латеральная однородность толщины и состава анодных слоев	86
§ 3.5. Кинетические закономерности роста анодных слоев.....	90
§ 3.6. Основные результаты и выводы главы 3	91

Глава 4. Экспериментальное изучение влияния фтора на электронные и физико-химические свойства границы раздела анодный оксид/InAs(111)A

§ 4.1. Электронные свойства границ раздела АО(ФАО)/InAs(111)A.....	92
§ 4.2. Структурно-морфологические особенности границы раздела АО(ФАО)/InAs(111)A	98
§ 4.3. Химический состав анодных слоев и границы раздела.....	100
4.3.1. Состав слоев, выращенных в щелочном электролите	100
4.3.2. Состав слоев, выращенных в кислотном электролите	103
4.3.3. Состав слоев, выращенных в ТГП	108

§ 4.4. Взаимосвязь плотности интерфейсных состояний, морфологии и химического состава границы раздела АО(ФАО)/InAs(111)А	109
§ 4.5. Основные результаты и выводы главы 4	112
Глава 5. Изучение влияния количества фтора на атомную и электронную структуры границы раздела анодный оксид/InAs	114
§ 5.1. Определение энергетически выгодных позиций адсорбции кислорода и фтора на нереконструированной поверхности InAs(111)А-(1x1)	115
§ 5.2. Адсорбция кислорода.....	116
§ 5.3 Адсорбция фтора	118
§ 5.4 Совместная адсорбция кислорода и фтора	118
§ 5.5 Распределение разности зарядовой плотности	123
§ 5.6 О механизме влияния фтора на электронные свойства границы раздела оксид/InAs.....	126
§ 5.7. Основные результаты и выводы главы 5	133
Заключение	134
Благодарности	135
Список научных работ автора по теме диссертации	136
Список цитируемой литературы	140

Список сокращений и обозначений

МДП	металл-диэлектрик-полупроводник
МОП	металл-оксид-полупроводник
ВФХ	вольт-фарадная характеристика
ВАХ	вольт-амперная характеристика
ВРЭМ	высокорастворяющая электронная микроскопия
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
АСМ	атомно-силовая микроскопия
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
ХОГФ	химическое осаждение из газовой фазы
АСО	атомно-слоевое осаждение
ЩЭ	щелочной электролит
КЭ	кислотный электролит
ТГП	таунсендовская газоразрядная плазма
АО	анодный оксид
ФАО	фторсодержащий анодный оксид
ЭАО	электролитический анодный оксид
ЭФАО	электролитический фторсодержащий анодный оксид
ПАО	плазменный анодный оксид (выращенный в ТГП)
ПФАО	плазменный фторсодержащий анодный оксид (выращенный в ТГП)
D_{it}	плотность интерфейсных состояний
N_{ss}	плотность поверхностных состояний

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Арсенид индия (InAs), благодаря прямозонной энергетической структуре и высокой подвижности электронов, является перспективным материалом для создания различных современных приборов. В настоящее время InAs находит применение в приемниках инфракрасного излучения, полевых транзисторах и разрабатываемых спиновых транзисторах [1-7]. Достижение предельных параметров приборов на основе InAs, как и для других полупроводников A_3B_5 , обеспечивается решением актуальной задачи формирования границы раздела диэлектрик/ A_3B_5 с низкой плотность электронных состояний (density of interface traps, D_{it}), которая, в отличие от границы раздела SiO_2/Si ($D_{it}=10^{10}$ эВ⁻¹см⁻²), далека от совершенства. Другой, не менее актуальной задачей, является установление механизма формирования совершенной границы раздела диэлектрик/InAs и выяснение природы протекающих на ней электронных процессов, определяемых атомным и электронным строением границы раздела [8].

Многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями установлено, что основной причиной несовершенства границ раздела диэлектрик/InAs(A_3B_5) являются различного рода дефекты полупроводниковой поверхности и переходного слоя, состоящего из термодинамически и химически не стабильных оксидов элементов полупроводника сложного и нестехиометрического состава [9-15]. Вследствие этого, собственные оксидные слои не обеспечивают пассивацию (уменьшение/устранение D_{it}) поверхности A_3B_5 . Следует также отметить, что данные слои обладают низкой химической стойкостью и не обеспечивают защиту поверхности полупроводников A_3B_5 при изготовлении и эксплуатации приборных структур.

В МДП-структурах на основе InAs наличие оксидного слоя на границе раздела с диэлектриком приводит к полному или частичному закреплению уровня Ферми ($D_{it}>10^{12}$ эВ⁻¹см⁻²), большой плотности ловушек заряда в переходном слое

($>10^{12}$ см⁻²), значительному гистерезису и частотной дисперсии вольт-фарадных характеристик (ВФХ) [12, 16, 17].

Для уменьшения D_{it} разработаны и разрабатываются различные методы пассивации InAs, основанные на полном удалении собственных оксидов с поверхности с последующим созданием защитных слоев из других материалов или модификацией оксидного слоя перед осаждением химически инертного диэлектрического слоя. В настоящее время с этой целью интенсивно изучаются *ex situ* способы формирования границы раздела диэлектрик/InAs атомно-слоевым осаждением (АСО) химически инертных диэлектрических слоев (Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5) с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k). Однако, использование данного способа, несмотря на эффект «самоочистки» («self-cleaning») и различные химические обработки поверхности InAs, не обеспечивает полного удаления собственного оксидного слоя на границе раздела. Величина D_{it} при температурах 77-300 на границах раздела high-k диэлектрик/InAs, как правило, составляет $\geq 5 \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹см⁻² [18-20].

При использовании анодного окисления поверхности InAs в щелочном фторсодержащем электролите перед осаждением слоя двуоксида кремния, синтезированного в реакторе пониженного давления при температуре 220°C, в $In_2O_3/SiO_2/InAs$ МДП-структурах достигнута величина $D_{it} < 5 \cdot 10^{10}$ эВ⁻¹см⁻² при 77К [21, 22]. Показано, что снижение плотности состояний на границе раздела $SiO_2/InAs$ связано с образованием оксифторидов индия и мышьяка в анодном оксиде (АО). Данный способ формирования границы раздела $SiO_2/InAs$ использован для создания ИК ФПУ на основе тепловизионной ПЗИ-матрицы с разрешением до 7мК для медицинских и научных применений [4, 23-25].

Несмотря на обнаружение эффекта пассивации поверхности InAs фторсодержащим анодным оксидом (ФАО) к началу настоящей работы причины снижения D_{it} не установлены. Не изучено влияние концентрации фторсодержащего реагента в окислительной среде на изменение физико-химических и электронных свойств границы раздела собственный оксид/InAs. Отсутствуют теоретические данные о

влиянии фтора на атомное строение и электронные свойства границы раздела оксид/InAs.

Цель диссертационной работы заключалась в установлении механизма пассивации границы раздела собственный оксид/InAs фтором.

Для реализации данной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработать метод сухого анодного окисления InAs в низкоэнергетической таунсендовской газоразрядной плазме (ТПП) смеси газов Ar, O₂, CF₄, который позволяет выращивать однородные анодные слои при комнатной температуре;
2. Изучить влияние количества фторсодержащего реагента в различных окислительных средах:
 - на спектр интерфейсных состояний на границе раздела анодный оксид/InAs(111)A,
 - на морфологию границы раздела анодный оксид/InAs(111)A,
 - на химический состав границы анодный оксид/InAs(111)A;
3. Изучить влияние количества фтора на атомную и электронную структуру, а также зарядовое состояние атомов границы раздела анодный оксид/InAs.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являлась граница раздела анодный оксид/InAs(111)A, сформированная двумя методами:

- 1) сухим окислением при комнатной температуре в таунсендовской газоразрядной плазме в среде Ar, O₂ с различным содержанием CF₄;
- 2) электролитическим окислением при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке в «кислотном» (H₃PO₄:изопропанол:глицерин=5:65:30, pH=1.5) и «щелочном» (NH₄OH:этиленгликоль=1:5, pH=11.5) электролитах с различным содержанием NH₄F.

Для решения поставленных в работе задач различными современными экспериментальными и теоретическими **методами** комплексно изучены электронные и физико-химические свойства границ раздела АО(ФАО)/InAs(111)A. Спектры ин-

терфейсных состояний на границах раздела АО(ФАО)/InAs рассчитывались методом Термана на основе анализа высокочастотных ВФХ Au/AO(ФАО)/InAs(111)А МОП-структур при 77 К. Морфология поверхности InAs и границы раздела изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), соответственно. При анализе состава анодного слоя использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Изучение влияния количества фтора на электронную и атомную структуру границы раздела анодный оксид/InAs проводилось квантово-химическими расчетами совместной адсорбции кислорода и фтора на нереконструированную поверхность InAs(111)А-(1x1) в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).

Научная новизна

1. Разработан метод анодного окисления поверхности InAs в таунсендовской газоразрядной плазме смеси Ar, O₂ и CF₄. Определены условия, обеспечивающие однородное горение плазмы по площади в процессе окисления при минимальной энергии ионов вблизи анода. Получены кинетические зависимости роста анодных слоев для различных соотношений CF₄/O₂.

2. Установлена количественная зависимость между плотностью интерфейсных состояний на границе раздела анодный оксид/InAs(111)А и концентрацией фторсодержащего реагента для электролитического и плазмохимического методов окисления.

3. Изучены структурно-морфологические особенности границ раздела анодный оксид/InAs в зависимости от состава окислительной среды и концентрации фторсодержащего реагента.

4. Определены закономерности изменения профиля элементного состава фторсодержащих анодных оксидов в зависимости от состава окислительной среды и концентрации фторсодержащего реагента. Установлен вид пространственного

профиля распределения фтора в оксиде. Показано, что электролитическое окислением InAs в кислотном электролите с соотношением $F/O \gg 1$ формирует бескислородную границу раздела фторсодержащий анодный оксид/InAs(111)A.

5. Установлены корреляционные зависимости между изменениями химического состава, морфологии и плотности интерфейсных состояний границы раздела анодный оксид/InAs(111)A при фторировании.

6. Предложена модель атомного строения границы раздела фторсодержащий анодный оксид/InAs с низкой плотностью интерфейсных состояний. Установлена взаимосвязь между появлением (устранением) состояний на границе раздела собственный оксид/InAs и зарядовым состоянием атомов на границе раздела, которое определяется образующимися химическими связями.

Практическая значимость

Разработанный метод плазмохимического окисления поверхности InAs может быть использован для окисления (фторирования) поверхности других полупроводников A_3B_5 и материалов. По сравнению с электролитическим окислением, использование этого метода не требует трудоемкого и сложного процесса подбора состава окислительной среды, определяемого физико-химическими свойствами полупроводника. Более того, не требуется разработка и проведение процесса удаления остатков окислительной среды после процесса окисления. Использование в данном способе одной и той же газовой среды для окисления различных полупроводников позволяет пассивировать боковые стенки меза-структур, сформированных на многослойных полупроводниковых гетероэпитаксиальных структурах A_3B_5 сложного состава.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Окисление в низкоэнергетической таунсендовской газоразрядной плазме смеси газов Ar, O₂ и CF₄ обеспечивает формирование границы раздела фторсодержащий анодный оксид/InAs(111)A с минимальной плотностью интерфейсных состояний $5 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

2. На границе раздела анодный оксид/InAs(111)A присутствует структурно упорядоченный переходной слой, межплоскостные расстояния в котором на 0.2-0.7 Å меньше, чем в объеме InAs. Фторирование анодного оксида приводит к увеличению межплоскостных расстояний в переходном слое до значений близких к объему InAs.

3. Снижение плотности интерфейсных состояний на границе раздела анодный оксид/InAs при фторировании обусловлено замещением кислорода фтором и увеличением положительного заряда атомов мышьяка при образовании оксифторидов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных данных и выдвигаемых на защиту научных положений обеспечивается использованием современных методов исследования физико-химических свойств и электрофизических параметров границы раздела АО(ФАО)/InAs, корреляцией рассчитанных теоретически изменений атомных и электронных структур поверхности InAs(111)A при коадсорбции кислорода и фтора с полученными экспериментальными данными, а также воспроизводимостью полученных результатов.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 12-ой (Чехия, 2011) и 14-ой (Республика Корея, 2013) международных конференциях по вопросам формирования полупроводниковых интерфейсов (ICFSI), конференции по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур, посвящённые 50-летию образования ИФП СО РАН (Новосибирск, 2014), на VI-й Всероссийской конференции молодых ученых «Микро-, нанотехнологии и их применение» им. Ю.В. Дубровского (Черноголовка, 2014), на Японско-Российском семинаре «Современные процессы синтеза материалов и наноструктур» (Сендай, Япония, 2015), на XII-й Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, 2015), на научных семинарах ИФП СО РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 научных статей [A1-A7] в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science

и Scopus, 12 тезисов в трудах российских и международных конференций [A8-A19], получен 1 патент на изобретение [A20].

Личный вклад автора заключался в активном участии в постановке целей и задач исследования, планировании экспериментов, изготовлении и изучении образцов, а также анализе и обобщении полученных результатов. Автором был разработан метод формирования границы фторсодержащий анодный оксид/InAs сухим окислением в плазме таунсендовского разряда, проводились измерения ВФХ МОП-структур и расчет спектров D_{it} , измерения и анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров, анализ данных атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, а также результатов квантово-химических расчетов атомной и электронной структуры InAs с адсорбатами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа изложена на 155 страницах и включает 79 рисунков и 5 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 147 ссылок.

В первой главе обсуждаются основные задачи, решение которых обеспечивает пассивацию поверхности полупроводников InAs (A_3As) для формирования границы раздела с диэлектриками с низкой плотностью интерфейсных состояний. Проведен сравнительный обзор существующих способов подготовки и пассивации поверхности InAs при формировании МДП-структур на его основе. Заключительная часть главы посвящена описанию современных теоретических моделей электронных состояний на границах раздела диэлектрик(оксид)/InAs, а также подходов к моделированию атомных и электронных свойств данных границ раздела. **Во второй главе** дано описание характеристик используемых подложек InAs, процессов предварительной химической подготовки и метода электролитического окисления поверхности образцов. Изложены основные принципы методов исследования физико-химических свойств АО(ФАО) и границ раздела АО(ФАО)/InAs(111)A: АСМ, ВРЭМ и РФЭС. Описаны методики формирования и измерения иммитанса InAs МОП-структур с тонкими анодными слоями (5-20 нм) в качестве диэлектрика. Приведено описание методик расчета теоретических ВФХ и плотности интерфейсных

состояний. Заключительный раздел главы посвящен описанию методики расчета атомной и электронной структуры нереконструированной (1x1) поверхности InAs (111)A при взаимодействии с адсорбатами. **В третьей главе** представлены результаты исследований процесса сухого анодного окисления InAs в таунсендовской газоразрядной плазме. Описана конструкция установки и результаты изучения особенностей окисления с целью установления режимов, обеспечивающих формирование однородных по площади анодных слоев заданной толщины. **В четвертой главе** изложены результаты сравнительного исследования электрофизических свойств, морфологии и химического состава анодных слоев и границы раздела АО(ФАО)/InAs(111)A, сформированных методами электролитического и плазменного анодного окисления. **В пятой главе** представлены результаты расчетов влияния количества кислорода и фтора на атомную структуру и электронные свойства нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1x1), проведенных в рамках теории функционала плотности. Обсуждается механизм влияния фтора на электронные свойства границы раздела оксид/InAs. **В заключении** приведены основные результаты и выводы работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§ 1.1. Проблемы и способы формирования границ раздела диэлектрик/ $\text{InAs}(\text{A}_3\text{B}_5)$

Известно, что электрические параметры полупроводниковых приборов на основе бинарных соединений A_3B_5 и их стабильность во времени, в значительной степени, определяются состоянием поверхности полупроводниковых пластин, которое зависит от протекающих на ней физических и химических процессов [26]. Основная причина повышенной чувствительности полупроводника к состоянию поверхности состоит в возникновении энергетических уровней, локализованных непосредственно у поверхности, которые играют роль ловушек заряда и рекомбинационных центров. Наличие таких ловушек приводит к захвату электронов или дырок на поверхность и образованию поверхностного электростатического заряда. С поверхностным зарядом связано обычно сильное электрическое поле, проникающее на глубину области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника и кардинально изменяющее концентрацию носителей заряда в приповерхностных областях. В прикладном отношении особенно важно то, что поверхностные ловушки во многих случаях ответственны за ухудшение характеристик и нестабильность параметров полупроводниковых приборов [27]. Установлено, что различного рода дефекты собственных оксидных слоев на поверхности соединений A_3B_5 и границы раздела оксид/ A_3B_5 вызывают наблюдаемые явления [1].

В современной полупроводниковой электронике наблюдается существенное усиление влияния поверхностей и границ раздела на параметры приборов из-за значительного уменьшения размеров активных областей. В связи с этим при создании различных приборов на основе соединений A_3B_5 одной из технологических проблем является электронная пассивация и защита поверхностей полупроводника за счет формирования совершенных границ раздела диэлектрик/полупроводник A_3B_5 .

Задача еще больше усложняется для приборов на основе сложных по составу (тройных, четверных) полупроводниковых соединений или многослойных гетероэпитаксиальных структур.

С конца 70-х годов прошлого столетия для создания МДП-структур на основе полупроводников типа A_3B_5 (InAs), по аналогии с технологией на кремнии, активно изучалась возможность использования собственных оксидов в качестве диэлектрического слоя. В рамках этих работ разрабатывались методы окисления поверхности InAs, основанные на термическом и плазменном окислении, а также электрохимическом анодном окислении в жидкостных электролитах разного состава [28]. Установлено, что окисление поверхности InAs не позволяет получить диэлектрическую пленку с необходимыми параметрами МДП-структур. Анодные слои, состоящие из собственных оксидов полупроводника, обладают плохими диэлектрическими свойствами, низкой химической стойкостью, а также формируют границу раздела с высокой плотностью интерфейсных состояний ($>10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$), приводящую к закреплению уровня Ферми [28, 29]. Установлено, что причиной низких пассивационных свойств собственных оксидов являются как различные дефекты полупроводниковой поверхности, так и дефекты сложного нестехиометрического состава переходного слоя (~ 10 нм) на границе раздела собственный оксид/ A_3B_5 [8-15].

Для устранения негативного влияния собственных оксидных слоев на параметры приборных структур на основе полупроводников A_3B_5 с середины прошлого века и до настоящего времени активно разрабатываются различные способы химической обработки поверхности полупроводника и нанесения на нее различных покрытий [30]. В рамках этого направления, называемого пассивацией, разрабатываются методы контроля и управления состоянием поверхности, направленные на снижение ее химической активности, уменьшение скорости поверхностной рекомбинации и открепление уровня Ферми на границах раздела диэлектрик/полупроводник.

Основные общие задачи технологии пассивации были сформулированы в работе [31]:

1) Предотвратить реакцию полупроводника с атмосферой (внешней средой) в течение всего времени жизни полупроводникового прибора (химическая пассивация).

2) Устранить интерфейсные состояния в запрещенной зоне полупроводника, а также препятствовать их образованию (электронная пассивация).

3) Обеспечить достаточный энергетический барьер, исключаящий рекомбинацию электронов в пассивирующем слое.

Для пассивации диэлектрическими слоями в работе [8] был сформулирован ряд дополнительных требований:

1) Диэлектрик должен выступать диффузионным барьером, предотвращающим, в первую очередь, окисление поверхности в течение всего времени жизни прибора.

2) Строение поверхности полупроводника перед нанесением диэлектрика должно быть максимально приближенным к простейшей конфигурации 1×1 .

3) Атомная и электронная структура границы раздела должна соответствовать объему полупроводника.

Отметим, что два последних пункта непосредственно связаны с устранением поверхностных (интерфейсных) состояний. Согласно расчетам, сложная реконструкция поверхности сама по себе может служить источником поверхностных состояний, а изоэлектронная и изовалентная объему полупроводника граница раздела по определению должна быть лишена каких-либо интерфейсных состояний [8].

С практической точки зрения работы по пассивации поверхности InAs, также как для других соединений A_3B_5 , с целью снижения D_{it} на границе раздела диэлектрик/полупроводник, в основном, ведутся по двум направлениям:

1) Модификация атомной структуры поверхности полупроводника после удаления слоя собственного оксида чужеродными атомами, в результате которой происходит перестройка электронной структуры поверхности, на которую в дальнейшем наносится основной диэлектрик.

Для этого используются элементы IV-группы (Si, Ge), V-группы (азот, фосфор), VI-группы (сера, селен) и VII-группы (фтор, хлор, бром, йод).

2) Модификация поверхности полупроводника диэлектрическими слоями.

В это направление входит пассивация модифицированными собственными оксидными слоями и химически инертными диэлектрическими слоями различного состава (SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , HfO_2 и др). Химически инертные диэлектрические слои используются также в качестве защитного слоя для предварительно сформированных тонких химически активных покрытий обеспечивающих электронную пассивацию поверхности полупроводника и формирующих границу раздела диэлектрик/ A_3B_5 с низкой плотностью интерфейсных состояний.

Отметим, что для InAs температура технологических процессов при формировании МДП-структур не должна превышать 250°C для исключения нарушения стехиометрии поверхности за счет испарения элементов V-группы, которая происходит при более высоких температурах.

§ 1.2. Предварительная химическая подготовка поверхности InAs

Операцией, предшествующей процессу пассивации, при *ex situ* способе нанесения диэлектрика является предварительная химическая подготовка поверхности полупроводника, которая включает в себя два основных этапа и позволяет модифицировать исходное состояние поверхности:

1) Удаление с поверхности органических и других видов загрязнений.

Его проводят при обработке образцов в различных органических растворителях (ацетон, толуол, метанол, изопропиловый спирт) и щелочных растворах (моноэталонамин и водные растворы аммиака с перекисью водорода) [4].

2) Удаление собственного оксидного слоя.

Для удаления остаточного оксидного слоя, в основном, используют разбавленные в различных соотношениях водные растворы различных кислот (серной, фтористоводородной, хлористоводородной, винной и других) и аммиака [4]. Безводное удаление оксида обеспечивается обработкой поверхности подложек раствором хлористоводородной кислоты (HCl) в изопропиловом спирте (ИПС), который

изготавливается изопиестическим методом, и последующей промывкой в чистом ИПС с сушкой в его парах [4, 32].

§ 1.3. Пассивация InAs анодными оксидными слоями

По аналогии с границей раздела SiO_2/Si в конце 70х – начале 80х годов прошлого столетия активно изучалась возможность использования собственных оксидов A_3B_5 (InAs) в качестве пассивирующих покрытий. В работах [11] показано, что оксидные слои InAs, полученные методом анодного электролитического окисления при комнатной температуре имеют существенные преимущества по сравнению со слоями, полученными методом термического окисления. Основная причина высоких токов утечки и низких пробойных напряжений термического оксида заключается в нарушении стехиометрии приповерхностной области InAs при температурах выше 250°C . В этой связи, именно низкотемпературное анодное окисление, реализуемое как в жидкостных электролитах, так и в газообразных средах получило дальнейшее распространение. С целью улучшения электрофизических параметров границы раздела анодный оксид/InAs исследовалось влияние галогенов (фтор, азот), вводимых в состав АО.

1.3.1. Электролитическое окисление InAs

Исследования по электролитическому окислению InAs проводились с использованием щелочных электролитов на основе гидроксида аммония и калия, а также кислотных электролитов на основе водных растворов винной и сульфациловой кислот, фосфата аммония, пентабората натрия, безводных растворов нитрита калия в тетрагидрофуруриловом спирте, ортофосфорной кислоты в смеси изопропилового спирта и глицерина в различных соотношениях. Показано, что граница раздела электролитический анодный оксид (ЭАО)/InAs, сформированная в различных по составу и кислотности электролитах имеет высокую ($\sim 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$) плотность интерфейсных состояний [12, 33-36]. Наименьшее величина D_{it} в МДП-структурах Ni/ЭАО(100 нм)/InAs с минимальным значением $\sim 3 \cdot 10^{11}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ была

достигнута при использовании электролита, состоящего из 20% раствора ортофосфорной кислоты в этиленгликоле (рисунок 1.1) [36].

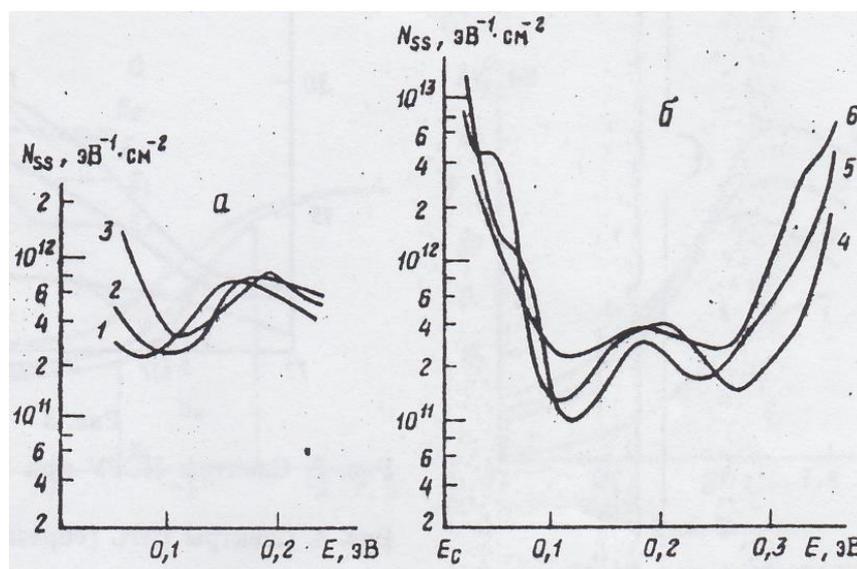


Рисунок 1.1. Спектры D_{it} (N_{ss}) в Ni/ЭАО/InAs(111) МОП-структурах, полученные методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (а), методом Термана (б) при $T=77K$ [36].

В работах [37-38] было обнаружено улучшение электрофизических параметров Al/ЭАО/InAs МОП-структур при выращивании оксидного слоя в электролитах различного состава и кислотности, содержащих фтор. При этом авторы отмечают влияние концентрации фторсодержащего реагента (NH_4F) в электролите на электрофизические характеристики МОП-структур [38]: до определенной концентрации NH_4F в электролите наблюдается улучшение характеристик, а при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается обратное ухудшение.

В работах [17, 21] плотность интерфейсных состояний $<5 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ при 77 К была достигнута в $In_2O_3/SiO_2/InAs(111)A$ МДП-структурах с тонким электролитическим фторсодержащим анодным оксидом (ЭФАО). Рост оксидного слоя на поверхности эпитаксиальных структур InAs(111)A n-типа проводился при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.1 mA/cm^2 . В качестве электролита использовался водный щелочной раствор аммиака в этиленгликоле в соотношении (1:5) [38, 39]. Толщина слоя составляла $\sim 15 \text{ nm}$. В качестве основного подзатворного диэлектрика использовался слой SiO_2 толщиной 140 нм, синтезированный при окислении моносилана кислородом в

реакторе пониженного давления (0.2 торр) при температуре 200-240°C. В качестве полевого электрода использовался слой оксида индия, содержащего 10% оксида олова. На рисунке 1.2 приведены полученные $C-V$ и $G_p/\omega-V$ зависимости $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{InAs}(111)\text{A}$ МДП-структур с ЭАО (а) и ФЭАО (б).

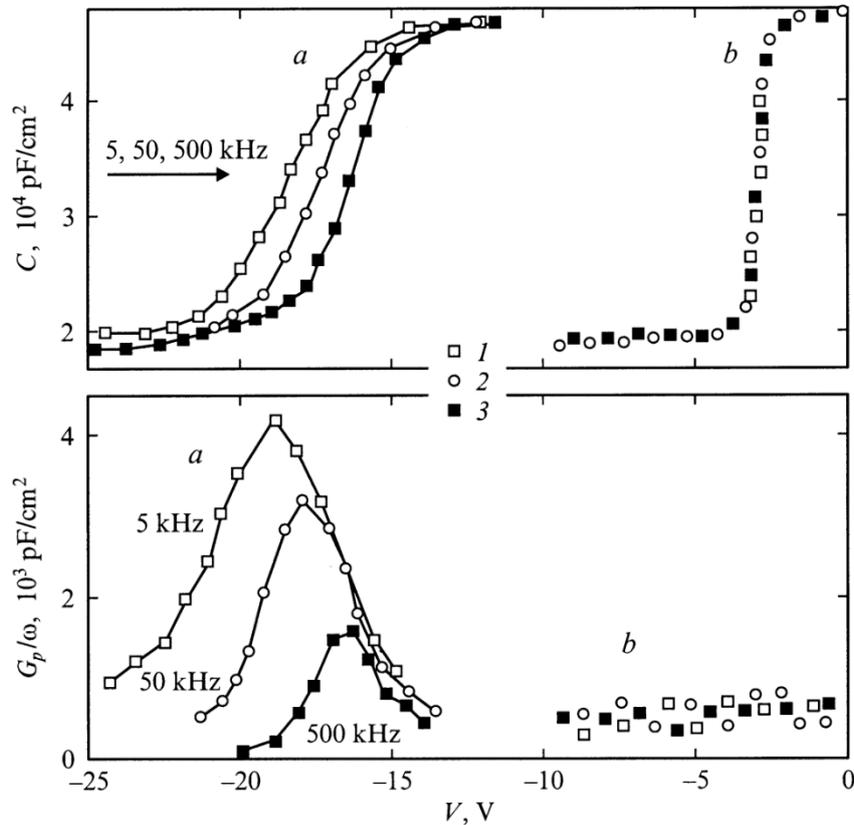


Рисунок 1.2. Частотные зависимости ВФХ ($C-V$) и нормированной проводимости (G_p/ω) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{InAs}(111)\text{A}$ МДП-структур с пассивирующим слоем ЭАО (а) и ЭФАО (б) при $T=77\text{K}$ [21].

Видно, что пассивация ЭФАО слоем значительно улучшает электрофизические характеристики МДП-структур по сравнению с пассивацией оксидным слоем без фтора. Полное отсутствие частотной дисперсии ВФХ и пиков на зависимостях $G_p/\omega-V$ (рисунок 1.2, б) доказывают крайне низкую величину плотности состояний на границе раздела ЭФАО/ $\text{InAs}(111)\text{A}$.

В работе [22] показано, что пассивация поверхности InAs во фторсодержащем кислотном электролите (концентрированная ортофосфорная кислота, изопропиловый спирт, глицерин в объемном соотношении 5:65:30) также обеспечивает

формирование $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{InAs}(111)\text{A}$ МДП-структур с низкой величиной D_{it} при 77 К ($<5 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$).

В работе [40] было изучено влияние предварительного азотирования поверхности InAs на электрофизические свойства границы раздела ЭАО/InAs, сформированной при анодном окислении в гальваностатическом режиме в электролите, состоящем из 0.5% раствора винной кислоты с этиленгликолем в соотношении 1:2. Азотирование подложки InAs проводилось при обработке в стимулированной продольным магнитным полем плазме чистого азота при давлении газа 6.6 Па в течение 30 минут, в результате которой, как утверждают авторы, происходила диффузия азота в приповерхностный слой InAs. Утверждается, что в результате азотирования ЭАО наблюдается 30%-ное снижение D_{it} (до значений $8 \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$), однако, никакие подтверждающие данные не приводятся.

1.3.2. Плазмохимическое окисление InAs

Альтернативой электролитическому анодному окислению является сухое окисление в газоразрядной плазме. По сравнению с методом электролитического окисления, который требует трудоемкого процесса подбора сложного по составу электролита, определяемого химическими свойствами окисляемого вещества, несомненным преимуществом данного метода является возможность использования для окисления соединений различного состава одного реагента – кислорода. В этой связи, плазменное окисление является более универсальным способом окисления. Использование вакуумной камеры и особо чистых газов обеспечивает проведение процесса в более чистых условиях окисления, по сравнению с электролитическим методом, при котором компоненты электролита оказывают влияние на состав формируемого анодного слоя. Кроме того, плазменное окисление не требует разработки и проведения процесса удаления остатков газов-реагентов после роста оксида, тогда как отмывка окисленной электролитическим способом поверхности

полупроводников A_3B_5 от электролита требует разработки отдельного процесса, включающего растворение или нарушение однородности выращенного оксидного слоя по площади.

Для окисления полупроводников A_3B_5 изучались различные типы плазмы: СВЧ-плазма, ВЧ-плазма, плазма постоянного тока. Анализ литературных данных, полученных, в основном, при изучении поверхности GaAs, показывает, что использование СВЧ- и ВЧ-плазмы, как правило, приводит к возникновению дефектов в приповерхностной области полупроводника в результате бомбардировки поверхности ионами с высокой энергией, что подтверждается снижением интенсивности фотолюминесценции и нестабильностью электрофизических параметров окисленной поверхности во времени [41]. В связи с этим, для окисления поверхности соединений A_3B_5 необходимо использовать низкоэнергетические условия анодирования. В наибольшей степени этому требованию удовлетворяют плазмы таунсендовского или тлеющего газового разрядов, средняя энергия ионов в которых значительно меньше, чем в разрядах СВЧ- и ВЧ-плазмы [42, 43]. Возможность пассивации поверхности InAs плазменными анодными оксидами (ПАО) изучалась в работах [44-47].

В работе [44] было показано, что введение фтора в газовую среду, как и в случае электролитического окисления, снижает плотность электронных состояний на границе раздела диэлектрик/InAs до значений $(2-8) \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Данный результат получен при изготовлении $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{InAs}(111)\text{A}$ МДП-структур, когда перед осаждением диэлектрика поверхность InAs обрабатывали в плазме ВЧ-разряда в среде CF_4 и N_2O . Окисление проводили при давлении в реакторе 0.3-0.4 торр, соотношении $\text{CF}_4:\text{N}_2\text{O} - 1:120 \div 1:150$, мощности ВЧ-разряда 5-10 Вт/см³.

В работах [45-47] исследованы кинетика окисления InAs и химический состав оксидных пленок, сформированных при катодной и анодной поляризации образцов в низкотемпературной газоразрядной плазме электроотрицательных газов (O_2 , CO_2 , смесь O_2 и NF_3). Изучен диапазон от таунсендовского до аномального тлеющего разряда. Показано, что кинетика окисления, химический состав растущей оксидной

пленки и стехиометрия поверхности InAs в значительной степени зависят от параметров процесса окисления. При катодной поляризации во всех режимах доминирующим является процесс ионного распыления поверхности InAs в результате бомбардировки положительными ионами кислорода. Выдержка поверхности InAs в плазме при данной поляризации не зависимо от времени процесса, приводит к образованию оксидной пленки не более чем 1-2 нм толщиной, которая может обратимо уменьшаться при увеличении напряжения между электродами. При анодной поляризации в режиме нормального тлеющего разряда распыление материала катода (алюминия) приводило к образованию на поверхности InAs двухслойных оксидных пленок. Нижний слой, толщиной в несколько нанометров, состоящий из оксидов индия и мышьяка, формируется на начальных этапах роста и в дальнейшем его толщина практически не изменяется, так как верхний слой, состоящий из Al_2O_3 , препятствует диффузии кислорода. Толщина Al_2O_3 растет линейно при увеличении времени обработки в плазме. С увеличением напряжения на разрядном промежутке (тлеющий и аномально тлеющий разряды), происходит увеличение скорости роста и толщины оксидной пленки. Однако, при этом уменьшается эффективное время жизни носителей заряда, увеличиваются концентрация электронов в приповерхностной области InAs и средняя шероховатости поверхности, а также уменьшается концентрация мышьяка в приповерхностной области полупроводниковой подложки. Данные эффекты также связаны с ионным распылением и введением дефектов в приповерхностном слое InAs. Авторы констатируют, что наиболее щадящими для поверхности InAs являются режимы таунсендовской и удаленной газоразрядной плазмы. Показано, что окисление в присутствии фтора приводит к резкому росту скорости окисления. Утверждается, что Au/ Al_2O_3 -АО/InAs МДП-структуры с туннельно-прозрачными подзатворным диэлектриком толщиной 2.7 нм, сформированным окислением InAs в плазме тлеющего разряда, не имеют гистерезиса ВФХ вплоть до пробивных напряжений, а D_{it} на границе раздела оксид/InAs составляла величину $<4 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ при температуре 77 К [46, 47].

Анализ литературных данных о составе низкотемпературных анодных оксидных слоев на InAs показывает, что слои, независимо от метода окисления и состава окислительной среды, в основном, состоят из смеси In_2O_3 и As_2O_3 с небольшим количеством элементарного мышьяка [21, 45, 48]. Оксид пятивалентного мышьяка (As_2O_5), в основном, регистрируется на начальных стадиях роста и в небольшом количестве обнаруживается на поверхности анодных пленок.

Фторсодержащие оксидные слои состоят из фторидов и оксифторидов индия и мышьяка [21, 45, 48]. Устранение состояний при фторировании границы раздела анодный оксид/InAs в работах [4, 21] объясняют образованием на границе раздела ФАО/InAs оксифторида мышьяка AsOF_3 - соединения изоэлектронного и изоструктурного объему InAs.

§ 1.4. Другие способы пассивации InAs

1.4.1. Пассивация псевдоморфными слоями Si, Ge

Идея данной пассивации заключается в создании на поверхности полупроводника псевдоморфных ультратонких слоев кремния или германия с последующим нанесением на этот слой защитного диэлектрика (рисунок 1.3) [49-52].

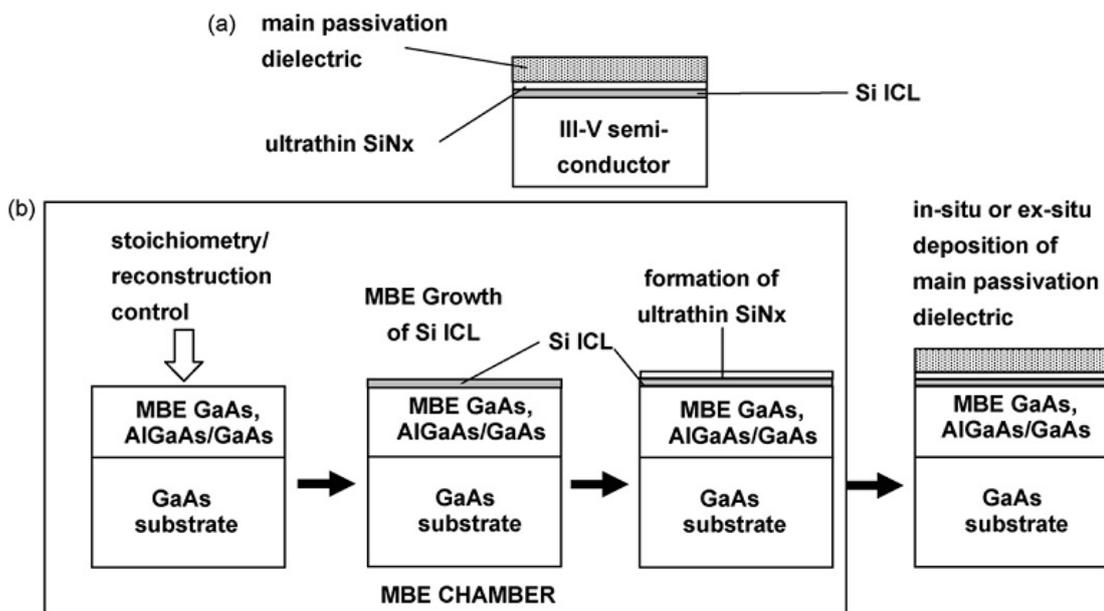


Рисунок 1.3. Схема (а) и этапы (б) технологии пассивации поверхности GaAs псевдоморфными слоями кремния [52].

Данная технология пассивации изначально была разработана для поверхности GaAs и при использовании псевдоморфных слоев кремния определенной толщины позволила сформировать границу раздела SiO₂/Si/GaAs с минимальной $D_{it}=5 \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹см⁻², а также границу раздела Si₃N₄/Si/GaAs, для которой минимальное значение D_{it} на порядок меньше $5 \cdot 10^{10}$ эВ⁻¹см⁻² [52]. Отметим, что эффективность пассивации поверхности GaAs кремнием обеспечивается проведением всех операций (удаление собственного оксидного слоя, формирования реконструированной поверхности, осаждения кремния и защитного слоя диэлектрического слоя SiN_x) в высоковакуумной (10^{-10} - 10^{-11} торр) системе камер, связанных шлюзами. Показано, что величина D_{it} и распределение состояний в запрещенной зоне при таких условиях в значительной степени зависят от реконструкции поверхности GaAs(001).

Возможность использования германия (Ge) для пассивации поверхности высоколегированных подложек InAs n-типа ($N_d \sim 10^{17}$ см⁻³) и p-типа ($N_d \sim 10^{18}$ см⁻³) изучалась в работе [53]. После предварительной обработки и удаления собственного оксида на поверхность образца методом магнетронного распыления (МР) наносился слой Ge (0.6-1 нм), затем в той же камере осаждался слой HfO₂ (5-10 нм). В качестве затвора использовался TaN. На рисунке 1.4 приведены частотные ВФХ TaN/HfO₂/Ge/InAs МДП-структур с разным типом легирования подложки, измеренные при комнатной температуре. Видно, что тип проводимости подложки, как и слой германия, не оказывают существенного влияния на вид ВФХ. Отмечается, что в структурах с пассивирующим слоем наблюдается незначительное уменьшение частотной дисперсии ВФХ. Авторы не делают оценки плотности интерфейсных состояний, отмечая, что закрепления уровня Ферми не наблюдается.

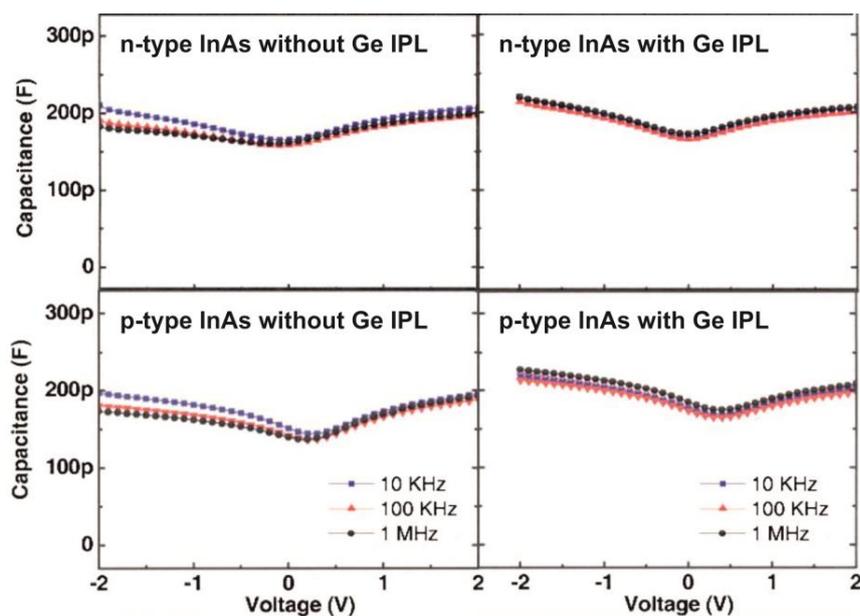


Рисунок 1.4. Влияние пассивации поверхности InAs германием на частотные ВФХ $TaN/MP-HfO_2/n(p)-InAs$ МДП-структур. $T=300K$, $S=1.23 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ [53].

Представленные результаты показывают, что данный способ пассивации крайне требователен к условиям предварительной подготовки поверхности (удаление оксида, контроль реконструкции) и нанесения пассивирующих слоев, а также к типу используемого защитного диэлектрика: наилучшие результаты на GaAs были получены при использовании бескислородного диэлектрика (SiN_x). Важную роль также играет величина рассогласования постоянных решеток пассивирующего слоя и полупроводника.

1.4.2. Пассивация халькогенидами (S, Se)

Идея сульфидной (халькогенидной) пассивации заключается в адсорбции на поверхность полупроводника элементарной серы или серосодержащих молекул с образованием связей атомов полупроводника с серой. Большинство публикаций о технологии сульфидной пассивации посвящено изучению физико-химических особенностей этого процесса на поверхности GaAs. Показано, что сульфидизация поверхности GaAs защищает ее от окисления, а также снижает плотность интерфейсных состояний на границе раздела диэлектрик/GaAs [30].

Принципиальная технология жидкостной сульфидной пассивации приведена на рис. 1.5. Она осуществляется двумя способами:

1) Обработка поверхности полупроводника в различных жидкостных серосодержащих растворах (тиолы, водные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, Na_2S и ряд других сульфидов). Подробный обзор жидкостной сульфидной пассивации приведен в работе [54].

2) Обработка поверхности полупроводника в серосодержащих газах, в основном в сероводороде [30, 55]. Данный метод пассивации реализуется в условиях сверхвысокого вакуума, поэтому используется крайне редко по сравнению с жидкостной сульфидной пассивацией [54].

Для InAs было показано [54, 56], что, по сравнению со связями As-S, связи In-S являются термодинамически более стабильными при прогревах вплоть до температур 350-400°C, а также более стабильны при окислении на воздухе. В этой связи, поверхность InAs стараются обработать так, чтобы она была обогащена индием. Данные РФЭС показывают [57], что после сульфидной пассивации In-обогащенной поверхности InAs, связей As-S не наблюдается.

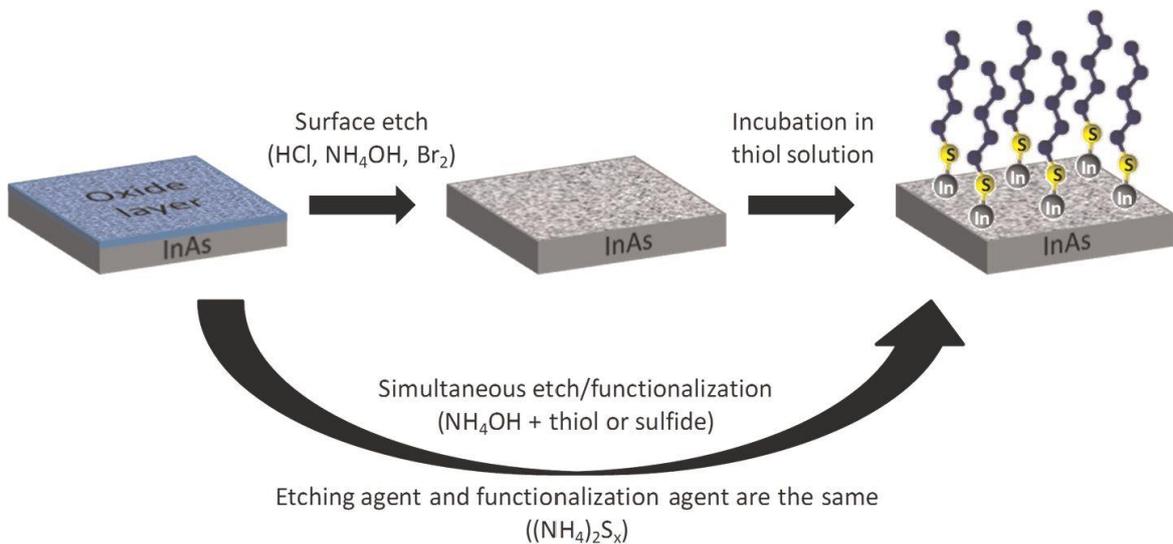


Рисунок 1.5. Принцип жидкостной сульфидной пассивации [54].

В работе [60] авторы сравнивали пассивацию поверхности InAs сульфидом аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S})$ с обработками поверхности в растворе $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ (HCl) и плавиковой кислоты (ВНФ) перед нанесением HfO_2 методом атомно-слоевого осаждения (АСО) при $T=200$ °С. На основании полученных при 77 К высокочастотных ВФХ (рисунок 1.6, а) методом Термана получено распределение D_{it} по энергии в запрещенной зоне (рисунок 1.6, б). Результаты демонстрируют, что сульфидная

пассивация приводит к практически двукратному увеличению D_{it} по сравнению со стандартной обработкой в водном растворе соляной кислоты, что также хорошо видно по виду ВФХ, полученных при 300 К. Крайне высокие значения D_{it} , полученные в работе для всех обработок, авторы связывают с неточным расчетом идеальной ВФХ (не учтена непараболичность закона дисперсии, а также вырожденность электронного газа вблизи поверхности), что крайне важно для МДП-структур с тонкими подзатворными диэлектриками на основе узкозонных материалов [A4].

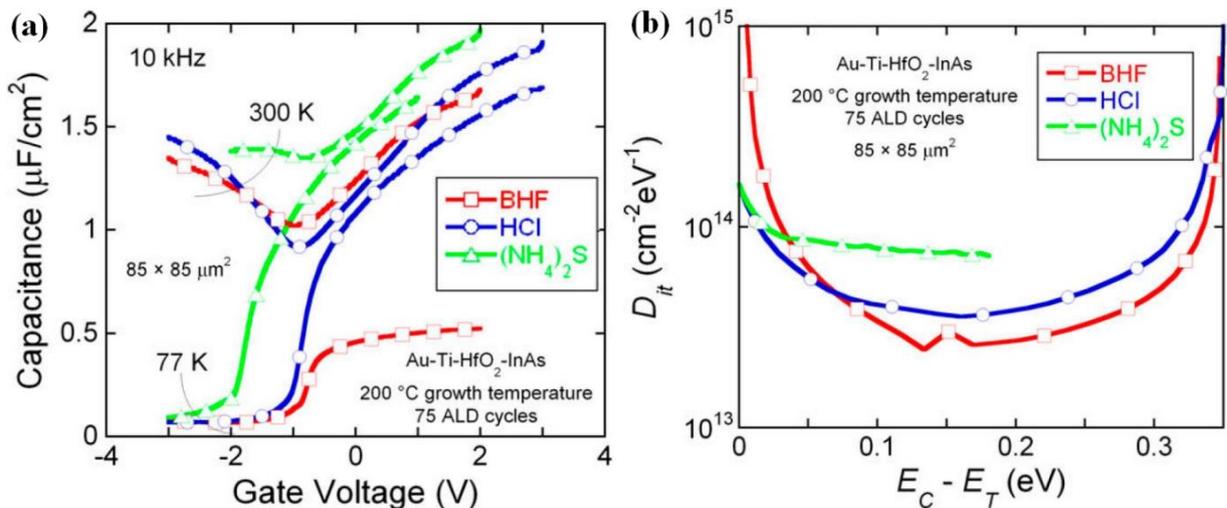


Рисунок 1.6. Температурные ВФХ $\text{Ti}/\text{AlO}_x\text{-HfO}_2/n\text{-InAs}$ МДП-структур, сформированных при различных химических обработках поверхности InAs (a) и соответствующие распределения D_{it} (b) [60]. E_t – энергия интерфейсных состояний, отсчитанная от дна зоны проводимости (E_c).

В работах [61, 62] проводилось изучение влияния химических обработок (в том числе сульфидной) поверхности InAs на D_{it} в МДП-структурах со слоем Al₂O₃, полученным методом АСО, в качестве подзатворного диэлектрика. В обеих работах методом РФЭС были получены схожие результаты по химическому составу поверхности (рисунок 1.7). Показано, что обработка поверхности InAs в водных растворах (NH₄)₂S приводит к полному удалению оксидов мышьяка, образованию связей As-S на поверхности, а также к уменьшению оксидов индия по сравнению с исходной поверхностью с собственным оксидным слоем. При этом по количеству остаточных оксидов индия обработка ничем не отличается от обработки в водном растворе HCl (рисунок 1.7).

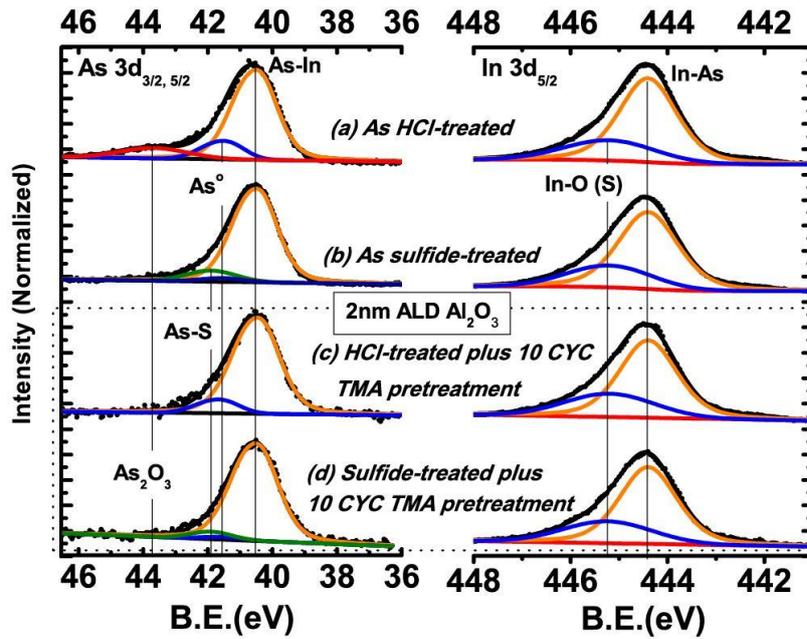


Рисунок 1.7. РФЭ-спектры линий $As3d$ и $In3d_{5/2}$ поверхности $InAs$ в зависимости от предварительной химической обработки и количества циклов АСО [62].

ВФХ $Au/ACO-Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при 300 К показывают (рисунок 1.8), что сульфидирование поверхности $InAs$ ухудшает электрофизические характеристики границы раздела $Al_2O_3/InAs$ (увеличивается величины встроенного заряда, частотной дисперсии и D_{it}) по сравнению с обработкой в HCl .

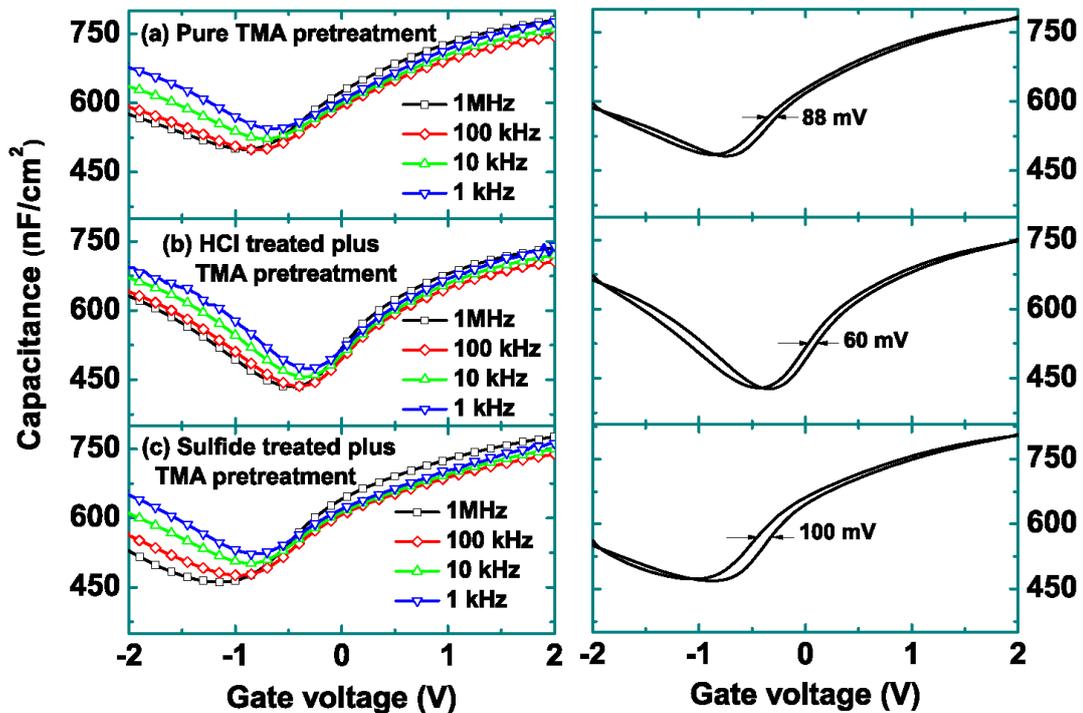


Рисунок 1.8. Частотные ВФХ $Au/ACO-Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур в зависимости от способа предварительной обработки поверхности $InAs$. $T=300K$. [62].

В таблице 1.1 суммированы литературные данные о параметрах границ раздела диэлектрик/InAs в МДП-структурах и транзисторах на их основе, при изготовлении которых применялась сульфидная пассивация поверхности InAs. Обобщая данные можно сказать, что пассивация осуществлялась различной по времени обработкой в водных растворах сульфида и полисульфидов аммония (10-30 мин), а также безводном растворе 1-октадеcatiола (24 часа). В большинстве случаев процессу сульфидизации предшествовала операция удаления оксидного слоя в различных кислотах. В качестве материала затвора использовалось Au или Ti. Из таблицы видно, что, не зависимо от состава и условий получения диэлектрических слоев, после сульфидизации поверхности InAs плотность интерфейсных состояний при $T=300$ К составляет $>10^{12}$ эВ⁻¹см⁻².

Таблица 1.1. Плотность интерфейсных состояний в МДП-структурах при сульфидной пассивации поверхности InAs.

Параметры InAs	Химическая обработка		Диэлектрик, метод нанесения	Параметры отжига	D_{it} , эВ ⁻¹ см ⁻²	Ссылка, год
n-InAs(100)	10% H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ S ₂ 10 мин.	SiO ₂ (100 нм), MP ¹	—	н/д	[58] 1997
InAs (нанопроволоки)	50% HF 2 с	1-октадеcatiола этанол, 24 часа	SiO ₂ (40 нм)	—	$5 \cdot 10^{12}$ (300 К)	[59] 2008
n-InAs	—	(NH ₄) ₂ S	HfO ₂ , ACO 100-300°C	—	$\geq 8 \cdot 10^{13}$ (77 К)	[60] 2009
n-InAs	10% HCl 60 с	(NH ₄) ₂ S _x 30 мин.	Al ₂ O ₃ (16 нм), ACO, 300 °C	N ₂ 500°C, 60 с	$4 \cdot 10^{12}$ (300 К)	[61] 2010
n-InAs	10% HCl 60 с	(NH ₄) ₂ S 20 мин	Al ₂ O ₃ (10 нм), ACO, (200 °C),	N ₂ 400°C, 30 с	$2.5 \cdot 10^{12}$ (300 К)	[62] 2010

¹MP – магнетронное распыление (англ. *Physical Vapor Deposition (PVD)*).

Свойства поверхности InAs после обработки селеном исследовались в работе [63]. Методом РФЭС была изучена электронная структура поверхности n-InAs(001). Отмечается образование хорошо упорядоченной поверхности и связей

Se-In на поверхности, обогащенной Se. При этом наблюдается сильный обогащающий изгиб зон на поверхности InAs с закреплением уровня Ферми на 0.5 эВ выше дна зоны проводимости.

§1.5. Осаждение химически инертных диэлектрических слоев

1.5.1. Диоксид кремния (SiO₂)

В 60-х–70-х годах прошлого столетия исследовалась возможность использования слоев SiO₂ в качестве пассивирующего и основного диэлектрического покрытия при создании МДП и транзисторных структур на основе InAs и других бинарных полупроводников A₃B₅ [12, 64, 65]. Для предотвращения нарушения стехиометрии поверхности за счет испарения элементов V-группы были разработаны низкотемпературные (<400 °С) способы осаждения слоев SiO₂.

В работе [65] слои SiO₂ (120-200 нм) синтезировались методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) при окислении моносилана (SiH₄) кислородом при температуре 400°С на подложках объемного InAs с ориентациями (100) и (110) после их предварительной полировки. На рисунке 1.9. представлены ВФХ полученных Al/SiO₂/InAs МДП-структур. На основании сравнения экспериментальных и теоретических ВФХ показано, что плотность интерфейсных состояний (N_{ss}) составляет $\sim 2.5 \cdot 10^{12}$ эВ⁻¹см⁻² и $\sim 3 \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹см⁻² при 295К и 77К, соответственно. Уменьшение плотности состояний при понижении температуры измерения ВФХ связано с их вымораживанием. Отмечается также, что ВФХ таких МДП-структур обладают значительными полевыми нестабильностями и частотной дисперсией в диапазоне от 1МГц до 20МГц, что свидетельствует о наличии большого числа медленных и быстрых интерфейсных состояний.

В работе [12] слои SiO₂ (~100 нм) осаждались методом реактивного распыления на поверхность объемного InAs после полировки. Данные по ориентации под-

ложки, температуре осаждения и материалу затвора в работе не приводятся. Полученная граница раздела SiO_2/InAs , как и в предыдущей работе, характеризуется высоким значением D_{it} ($\sim 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$) при $T=77$ К.

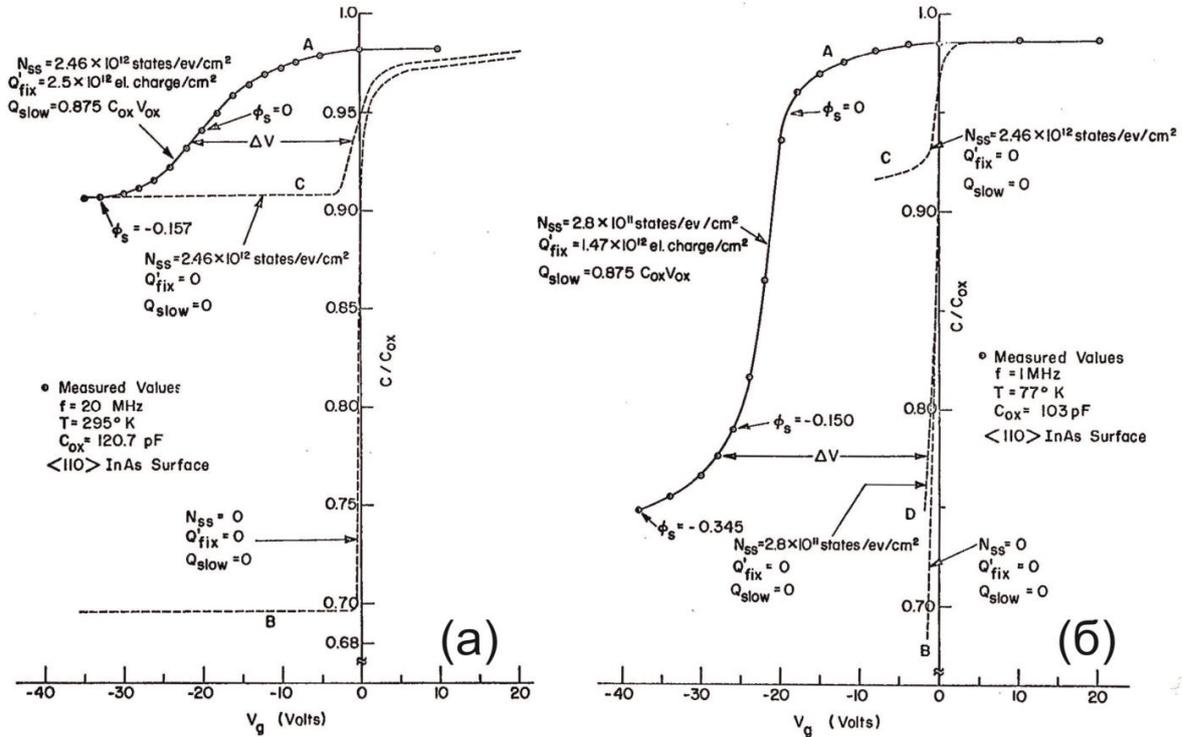


Рисунок 1.9. Высокочастотные ВФХ Al/HOΓΦ-SiO $_2$ /InAs МДП-структур при 295К (а) и 77К (б) [65].

В работе [66] SiO_2 наносился методом ХОГФ (SiH_4 , O_2 , Ar) при $T=473$ К на эпитаксиальные слои n-InAs после обработки поверхности в моноэтанолаmine с перекисью водорода. Авторы дают оценку D_{it} вблизи середины запрещенной зоны на уровне $2.5 \cdot 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$, что хорошо коррелирует с результатами предыдущих работ.

В работе [4] было изучено влияние способа обработки поверхности объемного InAs на электрофизические свойства границы раздела SiO_2/InAs . Было показано, что температурные обработки поверхности InAs перед осаждением SiO_2 в водороде и кислороде при температуре 400° C ухудшают наклон ВФХ (величину D_{it}), сформированных МДП-структур, по сравнению с обработкой в кислотном травителе на основе молочной кислоты (рисунок 1.10).

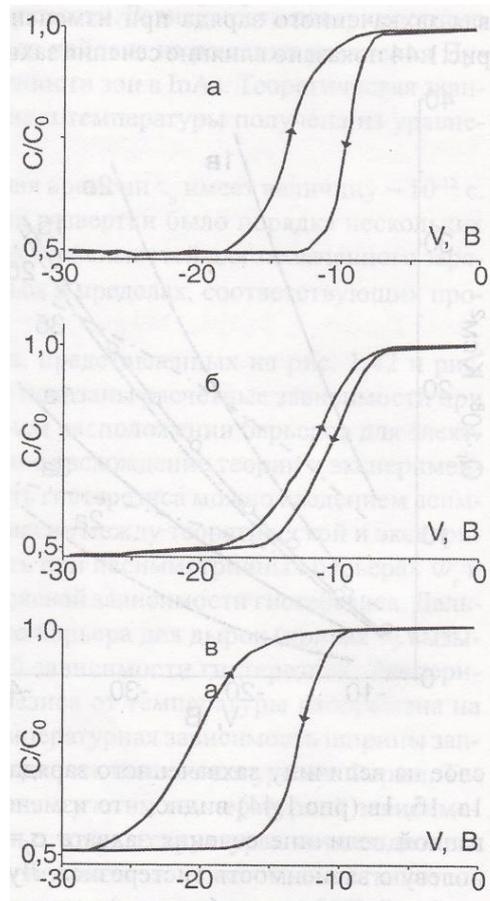


Рисунок 1.10. Высокочастотные ВФХ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ХОГФ-SiO}_2/\text{InAs}$ МДП-структур при разных способах обработки поверхности InAs при $T=77\text{ K}$. а – травление в кислотном травителе на основе молочной кислоты, б – термообработка в водороде при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ (30 мин.), в – термообработка в кислороде при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ (3 часа) [4].

1.5.2. High-k диэлектрики

В последние годы в связи с уменьшением размеров полупроводниковых приборов для пассивации полупроводников A_3B_5 при создании границ раздела с диэлектриками активно изучается возможность использования слоев с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 5$), синтезируемых различными методами. Наиболее широко используется метод атомно-слоевого осаждения (АСО) таких диэлектриков, как оксиды алюминия и гафния (Al_2O_3 и HfO_2).

Метод АСО основан на последовательных химических реакциях между газообразными реагентами (прекурсорами) и твердым телом. Разделение прекурсоров осуществляется импульсами очистительного газа (как правило, азота или аргона) после каждого импульса прекурсора для удаления его остатков из реактора и предотвращения «паразитных» химических реакций на подложке. Таким образом,

рост слоёв материала в АСО состоит из четырех характерных этапов, которые циклически повторяются:

1. Действие первого прекурсора.
2. Удаление из реактора непрореагировавших прекурсоров и газообразных продуктов реакции.
3. Действие второго прекурсора или другая обработка для активирования поверхности перед применением первого прекурсора.
4. Удаление из реактора остатков реагентов.

Основным преимуществом АСО является свойство самоограничения, основанное на том, что количество осаждённого материала в каждом цикле реакции является постоянным. В результате самоограничения поверхностных реакций данный способ дает возможность управления осаждением диэлектрических слоев на атомарном уровне. Надежно отделяя прекурсоры друг от друга в циклах осаждения, можно достичь контроля процесса на уровне $\sim 0.1 \text{ \AA}$.

Ниже представлены сравнительные литературные данные по различным способам формирования границ раздела high-k диэлектрик/InAs во взаимосвязи с плотностью интерфейсных состояний и химическим составом данных границ раздела.

1.5.2.1. Оксид алюминия (Al_2O_3)

Первая работа, в которой в качестве подзатворного диэлектрика для МДП-структур на основе InAs использовался Al_2O_3 , вышла в 1974 году [67]. В данной работе слой Al_2O_3 (200 нм) осаждался методом ХОГФ при разложении изопророксида алюминия ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) при температурах подложки InAs(111)В от 200 до 350 °С. В качестве затвора использовался алюминий. Типичные ВФХ Al/ Al_2O_3 /-InAs МОП-структур на подложках с различным типом проводимости приведены на рисунке 1.11. Для обеих МДП-структур наблюдается затянутый вид ВФХ из-за частичного закрепления уровня Ферми. Авторы дают оценку минимальной величины D_{it} на уровне $10^{12} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$. В дальнейшем осаждения Al_2O_3 методом пиролитического разложения $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ не получил широкого распространения.

В последнее десятилетие для осаждения слоев Al_2O_3 , в основном, используют метод атомно-слоевого осаждения [61, 62, 68, 70-74] и триметилалюминий (ТМА, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) в качестве основного прекурсора.

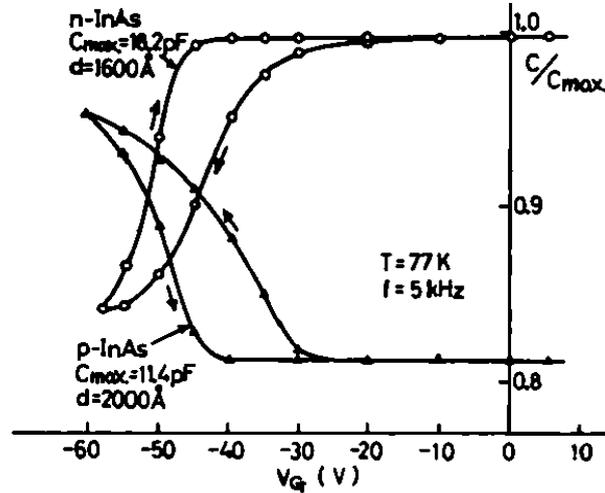


Рисунок 1.11. ВФХ $\text{Al}/\text{XOГФ}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n(p)-InAs}$ МОП-структур при $f=5\text{ кГц}$, $T=77\text{ К}$ [47].

В работе [68] авторы осаждали методом АСО слой Al_2O_3 (30 нм) на поверхность объёмного InAs p-типа. После формирования алюминиевого затвора МДП-структуры отжигались при температуре $360\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 с. Частотные ВФХ сформированных МДП-структур приведены на рисунке 1.12.

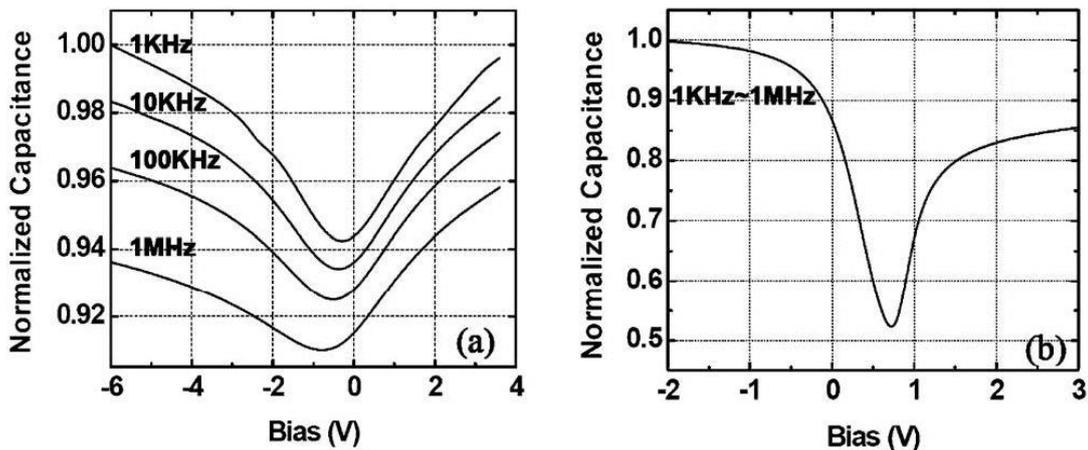


Рисунок 1.12. Экспериментальные (a) и теоретические (b) частотные ВФХ $\text{Al}/\text{АСО}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-InAs}$ МДП-структур при $T=300\text{ К}$ [68].

Как видно из рисунка закрепление уровня Ферми отсутствует, так как структура при изменении знака смещения переходит из обогащения в режим инверсии. Авторы отмечают значительную частотную дисперсию и в инверсии, и в обогаще-

нии, которая, по мнению авторов, может быть объяснена в рамках модели, предложенной в работе [69]. Отметим, что данная модель предполагает наличие тонкого переходного слоя на границе раздела диэлектрик/полупроводник, имеющего конечное сопротивление.

В работе [61] Al_2O_3 (16 нм) осаждался методом АСО при $T=300^\circ\text{C}$ на поверхность n-InAs после химической обработки в 10% HCl (60 с) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ (30 мин). Изготовленные МДП-структуры отжигались в течении 60 с при $T=500^\circ\text{C}$. На рисунке 1.13. показаны частотные ВФХ Au/Pt/Ti/ Al_2O_3 /n-InAs МДП-структур при 300 К. Расчет D_{it} вблизи середины запрещенной зоны InAs методом Хилла-Колемана дает значение $4 \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$.

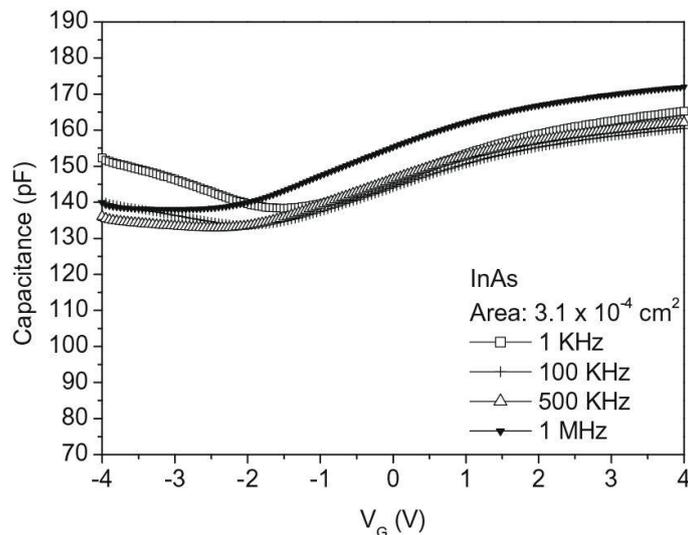


Рисунок 1.13. Частотные ВФХ Au/Pt/Ti/АСО- Al_2O_3 /n-InAs МДП-структур при $T=300\text{ K}$ [61].

В работе [62], результаты которой рассматривались ранее в разделе 1.4.2 при обсуждении влияния пассивации поверхности n-InAs серой на величину D_{it} в МДП-структурах с диэлектрическим слоем АСО- Al_2O_3 (10 нм), наилучший результат был достигнут при обработке поверхности InAs в растворе 10% HCl (рисунок 1.8): D_{it} вблизи середины запрещенной зоны равен $2 \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ (при 300 К).

Влияние ориентации поверхности InAs, температуры АСО и отжига на электрофизические свойства Au/W/ Al_2O_3 /n-InAs МДП-структур изучали в работе [70]. Предварительная химическая обработка InAs включала в себя удаление собственного оксида в растворе 50% HCl с последующей промывкой в изопропиловом

спирте (ИПС). ВФХ, представленные на рисунке 1.14, показывают, что ориентация, а также температура АСО, оказывают существенное влияние на электрофизические параметры границы раздела.

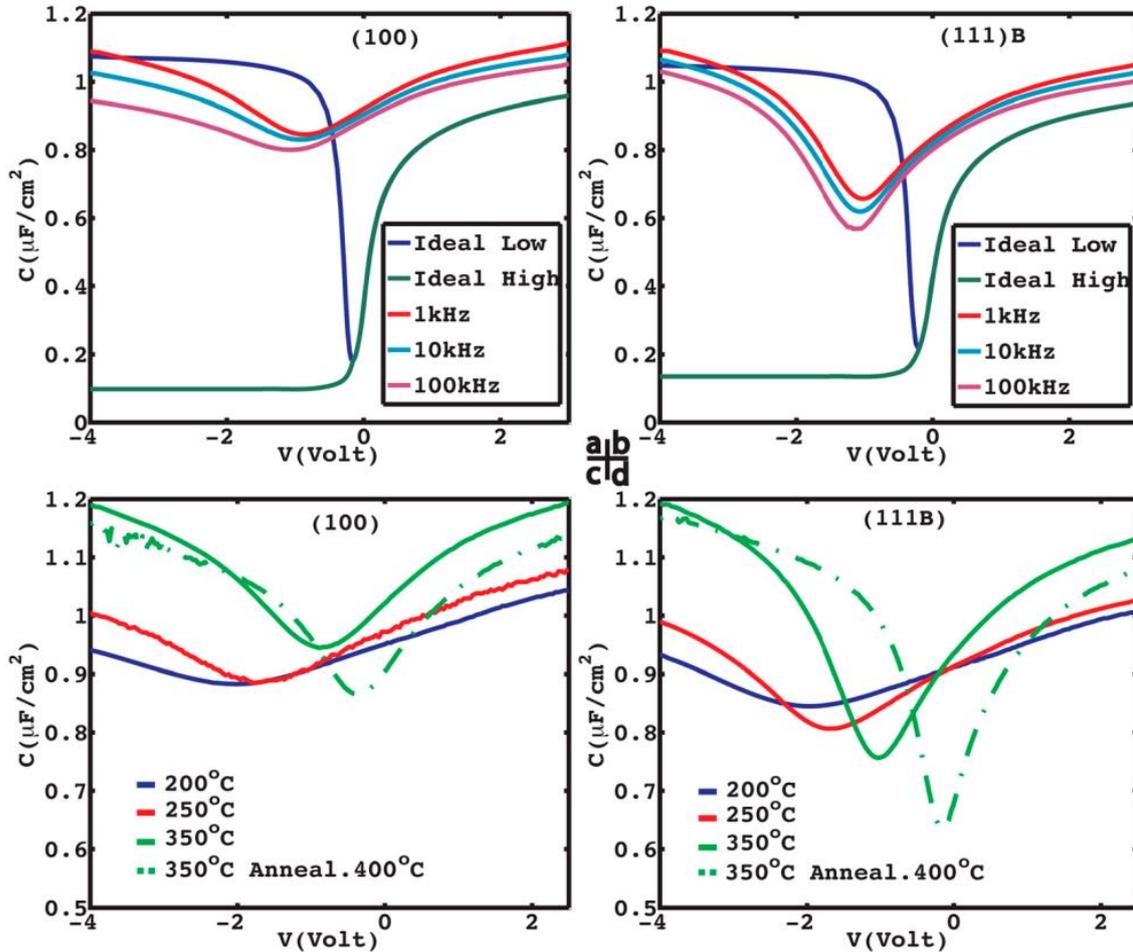


Рисунок 1.14. Зависимость частотных ВФХ $Au/W/ASO-Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при $T=300$ К от ориентации поверхности $InAs$ при температуре АСО $350^\circ C$ (a, b). Влияние температуры АСО и последующего отжига на ВФХ $Au/W/Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при $f=1$ кГц и $T=300$ К (c, d) [70].

При одинаковых параметрах процесса осаждения диэлектрического слоя наблюдаются меньшие значения D_{it} для ориентации (111)В, по сравнению с ориентацией $InAs$ (100) (рисунок 1.15). Увеличение температуры АСО с $200^\circ C$ до $350^\circ C$ сопровождается уменьшением D_{it} по всей запрещенной зоне $InAs$. Причем для ориентации (111)В эффект оказывается наиболее существенным (рисунок 1.15). Отжиг при $T=400^\circ C$ также приводит к изменению вида ВФХ (рисунок 1.14 c, d) и уменьшению D_{it} (рисунок 1.15).

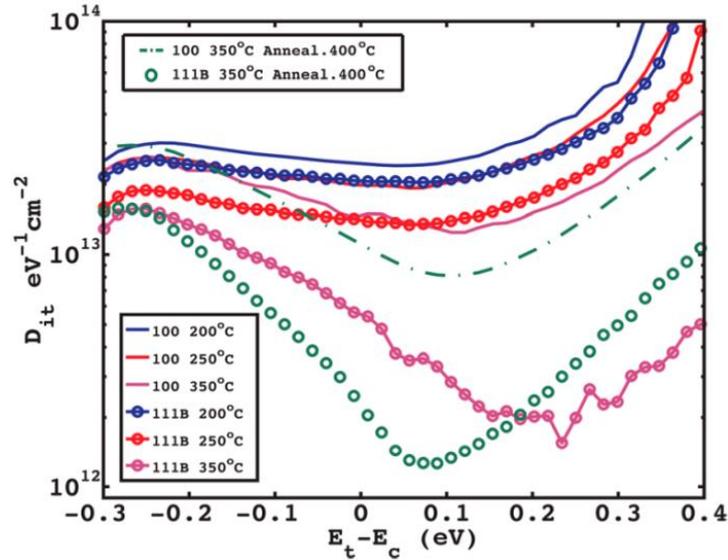


Рисунок 1.15. Спектры D_{it} Au/W/Al₂O₃/n-InAs МДП-структур в зависимости от ориентации поверхности InAs, температуры АСО и последующего отжига [70]. E_t – энергия интерфейсных состояний, отсчитанная от дна зоны проводимости (E_c).

Таким образом, минимальные значения D_{it} при 77 К, полученные в работе [70] методом Термана, для ориентаций (100) и (111)В равны 10^{13} и 10^{12} эВ⁻¹см⁻², соответственно. Метод проводимости при 77 К для тех же ориентаций дает несколько меньшие значения D_{it} при $E_t - E_c = 30$ мэВ равные $(1-1.5) \cdot 10^{12}$ эВ⁻¹см⁻² и $(0.5-1) \cdot 10^{12}$ эВ⁻¹см⁻², соответственно.

В работе [71] Al₂O₃ толщиной 9 нм, осаждаемый методом АСО, использовался для пассивации поверхности InAs, который являлся каналом в МОП-транзисторе. Кроме того, изучалась влияние предварительной пассивации поверхности полупроводника слоем Gd₂O₃ толщиной 2-3 монослоя, который осаждался методом МЛЭ при температуре 370°C. В качестве затвора использовались слои Au/Ti. После нанесения диэлектрика структура отжигалась 60 с в атмосфере азота при T=300 °C. На рисунке 1.16 приведены частотные ВФХ Au/Al₂O₃/n-InAs МДП-структур со слоем Gd₂O₃ (a, b) и без него (c, d) при температурах 300 и 77 К. ВФХ демонстрируют открепленный уровень Ферми и переход от низкочастотного к высокочастотному виду ВФХ при изменении частоты переменного сигнала от 200Гц до 1МГц при температуре 300К ВФХ. При температуре 77 К ВФХ имеют высокочастотный

вид в диапазоне частот от 200Гц до 1МГц. При этом в структурах без Gd_2O_3 (рисунок 1.16, d) наблюдается существенная частотная дисперсия ВФХ ~ 500 мВ, связанная с перезарядкой быстрых интерфейсных состояний.

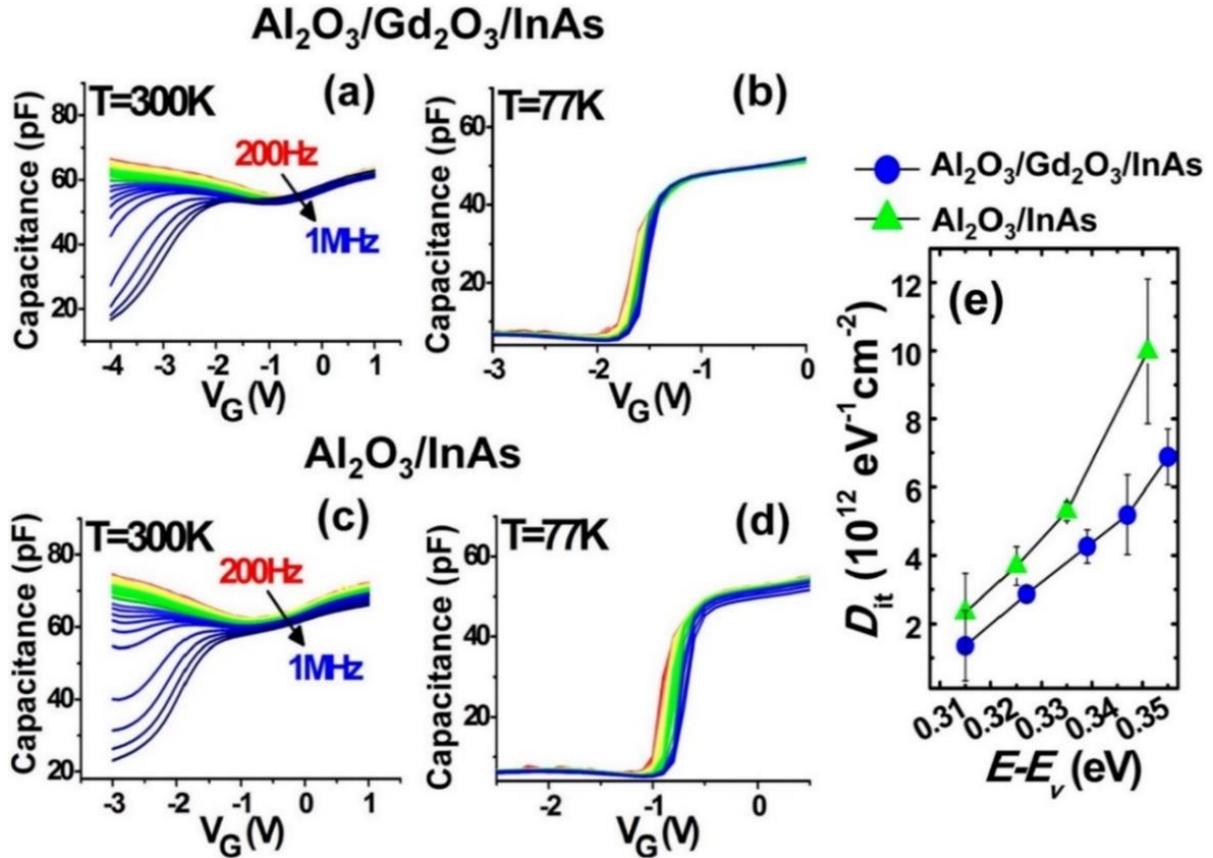


Рисунок 1.16. Частотные ВФХ $Au/Al_2O_3-Gd_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при 300К (a), 77К (b) и $Au/Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при 300К (c), 77К (d). Распределение D_{it} в запрещенной зоне $InAs$, полученное методом проводимости при 77К (e). E – энергия, отсчитанная от потолка валентной зоны (E_v) [71].

Введение слоя Gd_2O_3 на границе раздела $Al_2O_3/InAs$ уменьшает величину частотной дисперсии (рисунок 1.16, b). Распределение плотности интерфейсных состояний в запрещенной зоне $InAs$, полученное методом проводимости при 77К показывает, что минимальное значение D_{it} на границе раздела $Al_2O_3/n-InAs$ при $E-E_v=31$ мэВ составляет $2 \cdot 10^{12} eV^{-1} cm^{-2}$. При пассивации слоями Gd_2O_3 D_{it} вблизи дна зоны проводимости уменьшается в 1.5 раза (рисунок 1.16, e).

В работе [72] Al_2O_3 осаждался методом АСО при температуре 250-300 °С на поверхность $n-InAs$, обработанную в растворе HCl . Затем структура отжигалась в

течение 1 мин. в смеси N_2/H_2 (температура не указана). Частотные ВФХ, сформированной $Pd/Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структуры приведены на рис. 1.17. Авторы отмечают большую частотную дисперсию ВФХ и невозможность выведения структуры в режим инверсии. Моделирование низкочастотной (1 кГц) ВФХ, которое производилось в рамках моделей TCAD (Technology Computer Aided Design), демонстрирует отличное соответствие с экспериментальными данными при параметре D_{it} близком к $10^{13} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

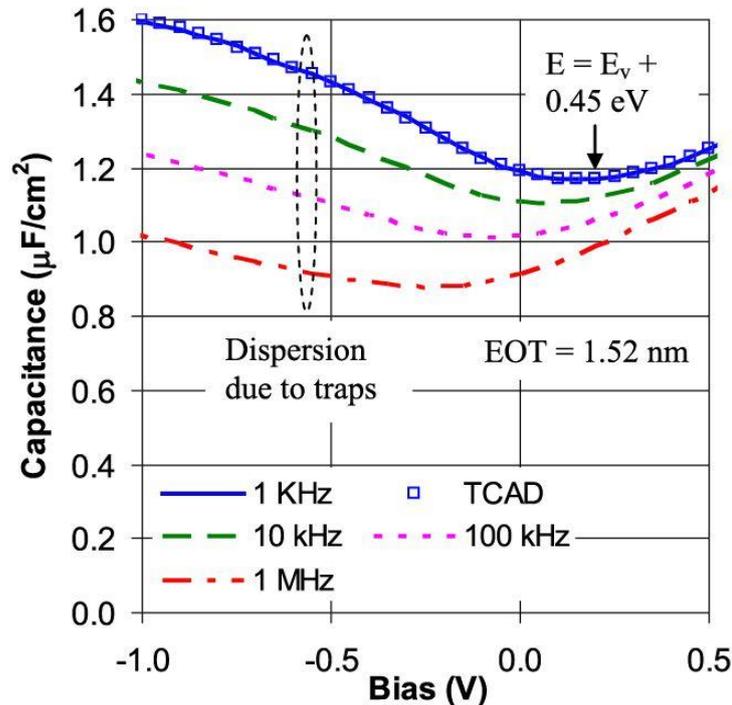


Рис. 1.17. Частотные ВФХ $Pd/Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при $T=300 \text{ K}$ (линии). Теоретическая (TCAD) ВФХ при $f=1 \text{ кГц}$ и $D_{it}=10^{13} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ (квадраты) [72].

В работе [73] авторы исследовали влияние сверхструктуры на поверхности $n-InAs$ на ВФХ $Ti/HfO_2/Al_2O_3/n-InAs$ МДП-структур при АСО осаждении слоев HfO_2 и Al_2O_3 при температурах $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $200 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. На рис. 1.18 приведены частотные ВФХ сформированных МДП-структур. Авторы отмечают, что при использовании сверхструктуры (1x1) наблюдается меньшая частотная дисперсия ВФХ, что говорит об уменьшении плотности быстрых интерфейсных состояний. Значения D_{it} не приводятся.

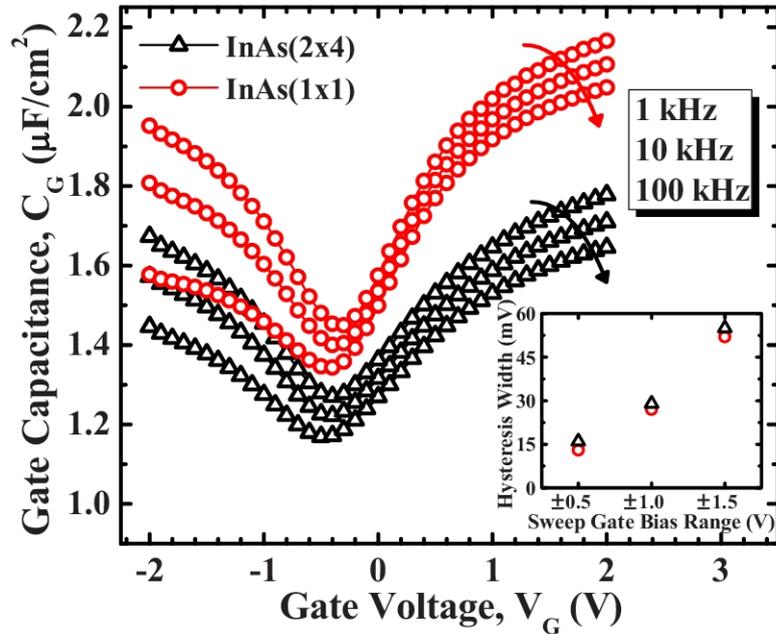


Рис. 1.18. Влияние сверхструктуры на поверхности InAs на частотные ВФХ $\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{AlO}/\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{-InAs}$ МДП-структур при $T=300$ K [73].

В таблице 1.2. суммированы результаты изучения электрофизических свойств металл/ $\text{AlO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}$ МДП-структур, сформированных различными способами. Анализ суммированных в таблице 1.2. литературных данных о влиянии предварительной подготовки поверхности InAs и условий осаждения Al_2O_3 на D_{it} в металл/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}$ МДП-структурах показывает, что минимальные значения D_{it} в большинстве работ оказываются близки и составляют $\sim 10^{12}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$. Показано, что помимо предварительной химической подготовки существенное влияние на параметры границы раздела $\text{AlO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}$ оказывают ориентация подложки, температура осаждения диэлектрического слоя и параметры отжига. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании InAs с ориентацией (111) при обработке в водном растворе HCl, температурах ACO 300-350 °C и последующим быстрым термическим отжигом при $T=400$ °C, а также при модификации поверхности InAs слоями Gd_2O_3 перед осаждением диэлектрика при температурах 200-300 °C.

Таблица 1.2. Влияние условий формирования металл/ $Al_2O_3/InAs$ МДП-структур на D_{it} .

Параметры InAs	Предварительная подготовка	Метод нанесения Al_2O_3 ,	Толщина Al_2O_3	Параметры отжига	D_{it} ($\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$)	Ссылка, год
n(p)-InAs (111)В	-	ХОГФ	200 нм	250-400°C	$\sim 10^{12}$ (300 К)	[67] 1974
p-InAs(111)В	-	АСО, 300°C	30 нм	360°C, 30с.	-	[68] 2008
n-InAs	10% HCl, 60 с + $(NH_4)_2S_x$, 30 мин.	АСО, 300°C	16 нм	500°C, 60 с.	$4 \cdot 10^{12}$ (300 К)	[61] 2010
n-InAs	-	АСО, 200°C	10 нм	400°C, 30 с.	$4 \cdot 10^{12}$ (300 К)	[62] 2010
n-InAs	10% HCl, 60 с				$2 \cdot 10^{12}$ (300 К)	
n-InAs	10% HCl, 60с + $(NH_4)_2S$, 20 мин.				$2.5 \cdot 10^{12}$ (300 К)	
n-InAs(100)	50% HCl, 60 с + ИПС, 15 с	АСО 200-350 °C	6.5 нм	400°C	$(1-2) \cdot 10^{13}$ (300 К)	[70] 2012
n-InAs(111)В					$(1-1.5) \cdot 10^{12}$ (77 К)	
n-InAs	-	АСО 200-300 °C	9 нм	300°C, 60 с	$(2-10) \cdot 10^{12}$ (77 К)	[71] 2012
	Gd_2O_3 (2-3 ML) МЛЭ	АСО 200-300 °C	9 нм	Без отжига	$(1-7) \cdot 10^{12}$ (77 К)	
n-InAs(100)	HCl	АСО 250-300 °C	-	н/д, 60 с	10^{13}	[72] 2013
n-InAs-(2x4)	HCl	АСО 200°C	-	Без отжига	-	[73] 2011
n-InAs-(1x1)					-	

1.5.2.2. Диоксид гафния (HfO_2)

Изучению процесса формирования границ раздела HfO_2/InAs методом атомно-слоевого осаждения с последующим созданием на их основе МДП-структур посвящены работы [60, 74-76]. В качестве прекурсоров во всех работах использовали тетрадиметиламин гафния (TDMA-Hf, $\text{Hf}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$) и пары деионизованной воды.

Влияние химической подготовки поверхности n-InAs перед осаждением HfO_2 при температуре 200 °C на плотность интерфейсных состояний Al/АСО- HfO_2/InAs МДП-структур изучалось в работе [60]. Полученные при 77 К ВФХ и рассчитанное методом Термана распределение D_{it} по энергии в запрещенной зоне показаны на рисунке 1.6 (а) и (б), соответственно, который приведен в разделе 1.2.4 при обсуждении вопросов влияния халькогенидной пассивации поверхности InAs на параметры формируемых МДП-структур. Полученные данные показывают, что наилучшие электрофизические характеристики границы раздела HfO_2/InAs , как и для границы раздела $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}$ (рисунок 1.8, раздел 1.2.4) [62], достигаются при обработке поверхности InAs в водном растворе HCl.

Результаты проведенного в этой работе изучения влияния температуры (100-300 °C) процесса АСО после обработки поверхности InAs в водном растворе HCl на вид ВФХ Ti/ $\text{HfO}_2/\text{n-InAs}$ МДП-структур при комнатной температуре представлены на рисунке 1.19. Показано, что при низких температурах осаждения (100 °C), наблюдается крайне слабая модуляция ВФХ, вызванная закреплением уровня Ферми. По мере увеличения температуры АСО (200-300 °C) происходит открепление уровня Ферми и уменьшение D_{it} . Однако при этом значительно возрастают токи утечки через диэлектрический слой (вставка на рисунке 1.19), что авторы связывают с началом кристаллизации HfO_2 .

В работе [74] авторы пассивировали поверхность n-InAs нанопроволок слоем HfO_2 (10 нм), который осаждался методом АСО при $T=250$ °C. Высокочастотные ВФХ Au/Cr/ $\text{HfO}_2/\text{n-InAs}$ МДП-структур, сформированных на основе нанопроволок

при различных температурах (77-324 К) приведены на рисунке 1.20. Авторы отмечают существенное изменение емкости в режиме обеднения за счет влияния неосновных носителей и/или интерфейсных состояний. Значение D_{it} для данных структур не приводятся.

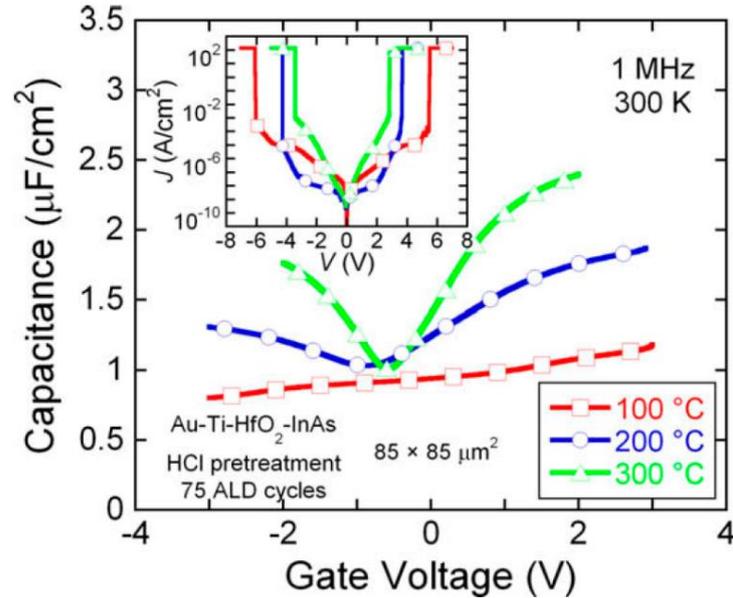


Рисунок 1.19. Влияние температуры процесса АСО на ВФХ и токи утечки (вставка) $Ti/HfO_2/n-InAs$ МДП-структур [60].

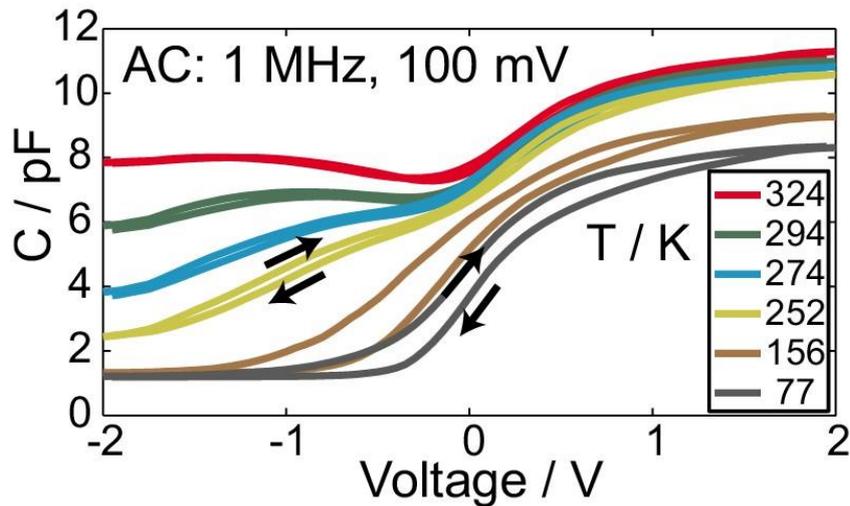


Рисунок 1.20. Высокочастотны ВФХ $Au/Cr/ASO-HfO_2/n-InAs$ МДП-структур (нанопроволоки) при различных температурах [74].

В работе [75] слои HfO_2 осаждали методом АСО при $T=200-300$ °С на поверхность $n-InAs(100)$, одна из которых была покрыта одним монослоем (1 ML) InP , а другая была обогащена мышьяком (As-rich). Важной особенностью процесса формирования границ раздела $HfO_2/n-InAs$ являлось то, что после МЛЭ-формирования

поверхности образец загружался в камеру осаждения HfO_2 через высоковакуумный шлюз. Отжиг сформированных $\text{Ti/Pt/HfO}_2/\text{n-InAs}$ МДП-структуры проводился в атмосфере N_2/H_2 при температуре 300°C в течение 30 минут. Сравнительный анализ ВФХ показывает, что наилучшие электрофизические свойства МДП-структур достигаются при температуре осаждения HfO_2 250°C . При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение токов утечки. ВАХ и частотные ВФХ МДП-структур $\text{Ti/Pt/ASO-HfO}_2/\text{n-InAs}$ с пассивирующими слоями InP и As приведены на рисунке 1.21 (а) и (б), соответственно. Авторы отмечают, что лучшие электрофизические характеристики ($D_{it}=7\cdot 10^{12}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$) и меньшие токи утечки при 300K имеют МДП-структуры, сформированные на обогащенной мышьяком поверхности InAs . D_{it} на порядок больше ($1.6\cdot 10^{13}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$), если поверхность InAs покрыта монослоем напряженного InP . Отмечается, что отжиг приводит к изменению диэлектрической проницаемости слоя HfO_2 и небольшому уменьшению частотной дисперсии в режиме обогащения. Существенного снижения плотности состояний после отжига не наблюдалось.

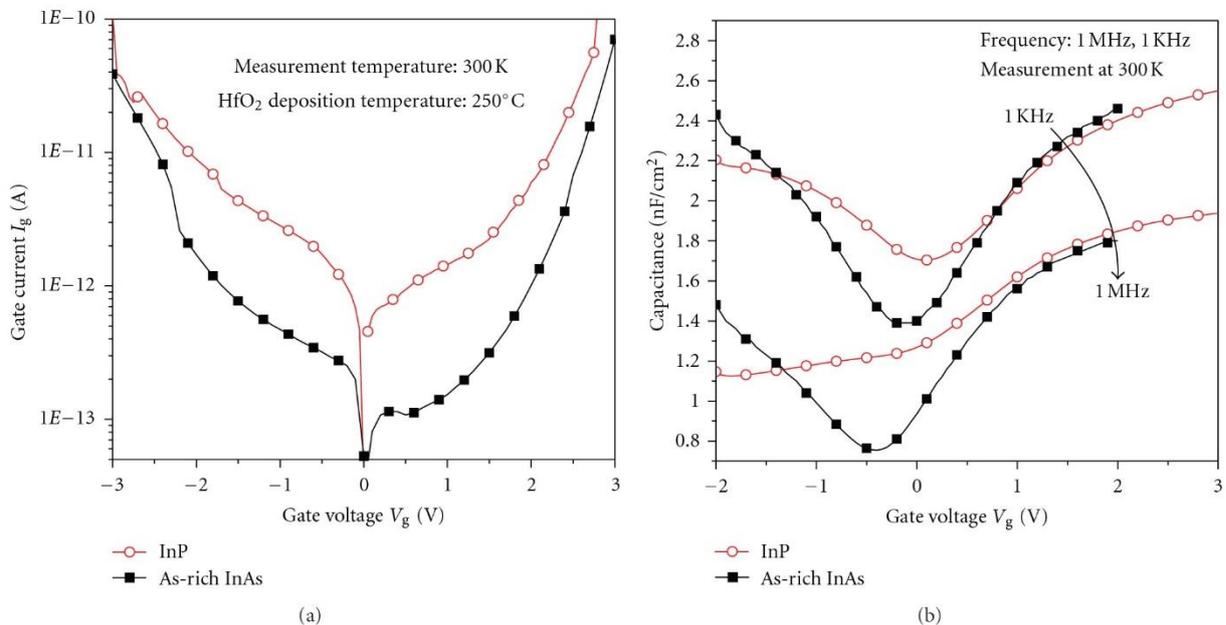


Рисунок 1.21. Сравнительные ВАХ (слева) и частотные ВФХ (справа) $\text{Ti/Pt/ASO-HfO}_2/\text{n-InAs}$ МДП структур при $T=300\text{ K}$ при *in situ* модификации поверхности InAs слоем InP (кружки) и обогащению мышьяком (квадраты) [75].

В работе [76] для формирования МДП-структур использовались МЛЭ слои n-InAs , поверхность которых обрабатывалась в потоке молекулярного кислорода

непосредственно после роста в высоковакуумной камере. Методом РФЭС *in situ* показано, что после данной обработки на поверхности присутствует индий в степени окисления 1+, связанный с кислородом, а также небольшое количество As_2O_3 [76]. Затем образцы через воздух загружались в камеру АСО для осаждения слоя HfO_2 толщиной 7 нм. Частотные ВФХ сформированных таким образом Pd/ HfO_2 /n-InAs МДП-структур при $T=300$ К приведены на рисунке 1.22 (а). Для определения D_{it} авторы проводили моделирование низкочастотной (1 кГц) ВФХ программным комплексом TCAD, используя статистику Ферми-Дирака и учитывая непараболический закон дисперсии. Показано, что хорошее совпадение теоретической кривой с экспериментальной наблюдается при постоянной $D_{it}=2.2 \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹см⁻² во всей заперщенной зоне (рисунок 1.22, b).

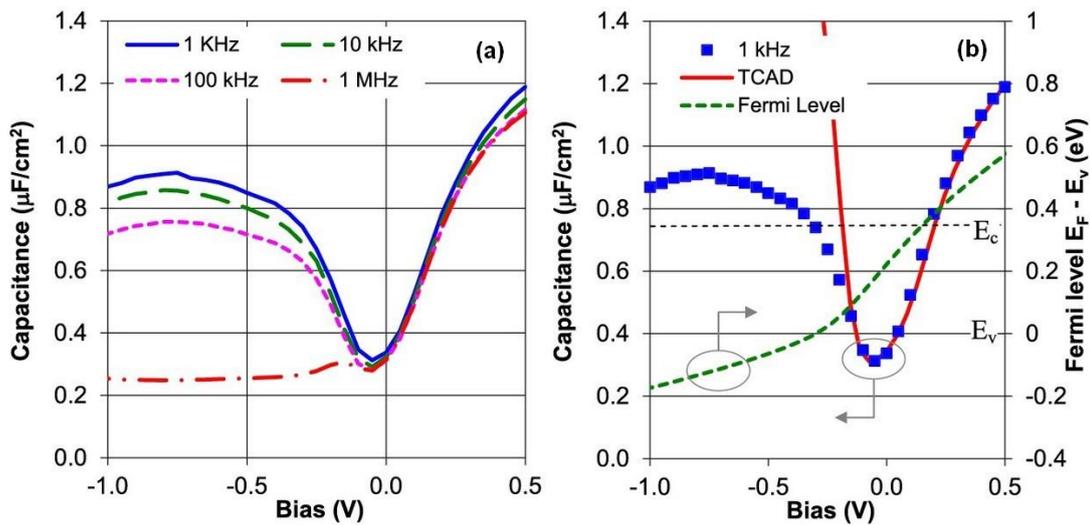


Рисунок 1.22. Частотные ВФХ Pd/АСО- HfO_2 /n-InAs МДП-структур при $T=300$ К (а). Моделирование низкочастотной (1 кГц) ВФХ программным комплексом TCAD с параметром $D_{it}=2.2 \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹см⁻² (b) [76].

Приведенные выше данные о влиянии условий формирования границы раздела АСО- HfO_2 /InAs на параметры МДП-структур суммированы в таблице 1.3. Сопоставление представленных в таблице 1.3 результатов о взаимосвязи процессов формирования границы раздела АСО- HfO_2 /InAs и ее электрофизических свойств, показывают, что, аналогично данным для границы раздела АСО- Al_2O_3 /InAs (таблица 1.2), состояние поверхности полупроводника, температура процесса осажде-

ния диэлектрического слоя и параметры отжига определяют величину D_{it} . Оптимальная температура АСО HfO_2 составляет около 250 °С. При более высоких температурах в слое HfO_2 начинает формироваться кристаллическая фаза, что сопровождается ухудшением диэлектрических свойств и увеличением токов утечки в МДП-структурах. При более низкой температуре АСО, как и для Al_2O_3 , наблюдается увеличение толщины остаточного оксида на границе раздела HfO_2/InAs , а также увеличение D_{it} . МДП-структуры, которые подвергались отжигу после формирования границы раздела HfO_2/InAs , имеют, как правило, более низкую величину D_{it} . Наименьшее значение $D_{it} \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ (300 К) было получено в работе [76] для $\text{Pd}/\text{HfO}_2/\text{n-InAs}$ МДП-структурах при постростовой обработке поверхности InAs в потоке молекулярного кислорода с последующей перегрузкой в камеру АСО через воздух.

Таблица 1.3. Влияние условий формирования металл/ HfO_2/InAs МДП-структур на D_{it} .

Подложка	Хим обработка	Толщина HfO_2	Метод нанесения HfO_2	Отжиг	D_{it} ($\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$)	Ссылка год
n- InAs	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$	-	АСО 100-300 °С	-	$\geq 3 \cdot 10^{13}$ (77 К)	[60] 2009
n- InAs	HF	-	АСО 100-300 °С	-	$\geq 2 \cdot 10^{13}$ (77 К)	[60] 2009]
n-InAs	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	-	АСО 100-300 °С	-	$\geq 8 \cdot 10^{13}$ (77 К)	[60] 2009
InAs нано-провода	-	10 нм	АСО 250 °С	-	н/д	[74] 2011
n-InAs(100)+ 1 MLInP	in situ	6 нм	АСО 200-300 °С	$\text{N}_2/\text{H}_2, 300\text{C},$ 30 мин	$1.6 \cdot 10^{13}$ (300К)	[75] 2012
As-rich n-InAs(100)					$7 \cdot 10^{12}$ (300К)	
n-InAs(100)	атомарный кислород	7 нм	АСО 250-300 °С 1 мин.	N_2/H_2 60с	$2.2 \cdot 10^{11}$ (300 К)	[76] 2013

Важно отметить, что резкое снижение D_{it} в работе [76], по сравнению с другими работами из таблиц 1.2 и 1.3, помимо прочего связано с более корректным расчетом теоретической ВФХ, при котором использовалась статистика Ферми-Ди-

рака и учитывалась непараболичность закона дисперсии. Тогда как в ряде остальных работ, где применялся метод Термана при анализе экспериментальных ВФХ, авторы использовали теоретические кривые, при расчете которых, помимо статистики Ферми-Дирака и непараболичности закона дисперсии, не учитывалось также квантование энергии электронов в ОПЗ, что, как показано в работе [А4], оказывает существенное влияние на спектры D_{it} .

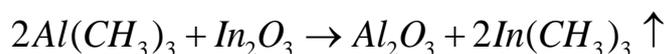
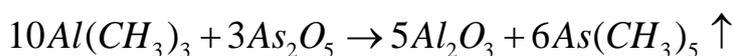
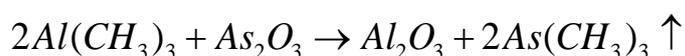
1.5.2.3 Другие диэлектрики (LaLuO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5)

В работе [77] продемонстрирована возможность использования LaLuO_3 ($\epsilon \sim 25$) в качестве пассивирующего и подзатворного диэлектрика при изготовлении транзистора на основе нанопроволоки InAs . Слой LaLuO_3 толщиной 50 нм наносился на InAs методом импульсного лазерного напыления при температуре подложки 300°C и давлении кислорода в камере $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. В качестве металлического затвора использовались слои Au/Ti (60/20 нм). В работе не приводятся ВФХ сформированных МДП-структур. Однако, авторы дают оценку плотности состояний на границе раздела $\text{LaLuO}_3/\text{InAs}$ на уровне $5 \cdot 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ при 300 К.

Результаты изучения влияния условий осаждения слоев TiO_2 (6.4 нм) и Ta_2O_5 (7 нм) методом АСО на химический состав поверхности $\text{InAs}(100)$, которые описаны следующем разделе (1.5.2.4) представлены в работах [78] и [79], соответственно. В качестве прекурсоров использовались тетрадиметиламин титана (ТДМАТ, $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$) и пентадиметиламин тантала (ПДМАТ, $\text{Ta}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_5$). Осаждение слоев проводилось в диапазоне температур 200-300 °С. МДП-структура на основе границ раздела TiO_2 (Ta_2O_5)/ InAs и их электрофизические характеристики в работах не обсуждаются.

1.5.2.4. Формирование границы раздела high-k диэлектрик/InAs методом атомно-слоевого осаждения

Отличительной особенностью метода АСО является, так называемый, эффект самоочистки (self-cleaning), который выражается в уменьшение толщины собственного оксида на поверхности InAs в процессе осаждения Al_2O_3 [62, 70, 73, 80], HfO_2 [80-82], TiO_2 [78], Ta_2O_5 [79] за счет его взаимодействия с основным прекурсором. В работе [62] данный эффект при осаждении Al_2O_3 объясняют протеканием следующих возможных реакций:



Изучение влияния химических обработок на параметры собственного оксида на границе раздела $Al_2O_3/InAs$ показало [62], что удаление собственного оксида традиционным методом жидкостной обработки в водном растворе хлористоводородной кислоты перед процессом АСО должно проводиться, не смотря на эффект самоочистки, из-за большей эффективности.

Изучение влияния температуры АСО на параметры собственного оксида показало [70], что с увеличением температуры осаждения Al_2O_3 наблюдается уменьшение толщины и изменение состава собственного оксида на границе раздела (рисунок 1.23).

Изменение состава, в первую очередь, выражается в резком уменьшении количества оксидов мышьяка, которые практически не детектируются уже при температуре АСО 200 °С (рисунок 1.23, d) для ориентаций (100) и (111)В. Количество оксидов индия слабо зависит от температуры для обеих ориентаций поверхности полупроводника, однако, для ориентации (111)В в процессе АСО наблюдается уменьшение величины этого оксида в 1.5 раза по сравнению с исходной поверхностью с собственным оксидом. Важно отметить, что с изменением температуры также наблюдается изменение количества элементного мышьяка на границе раздела $Al_2O_3/InAs$ (рисунок 1.23 c). Для ориентации (100) данная зависимость имеет

минимум при 200°C, тогда как для ориентации (111)В количество элементного мышьяка монотонно убывает с ростом температуры АСО.

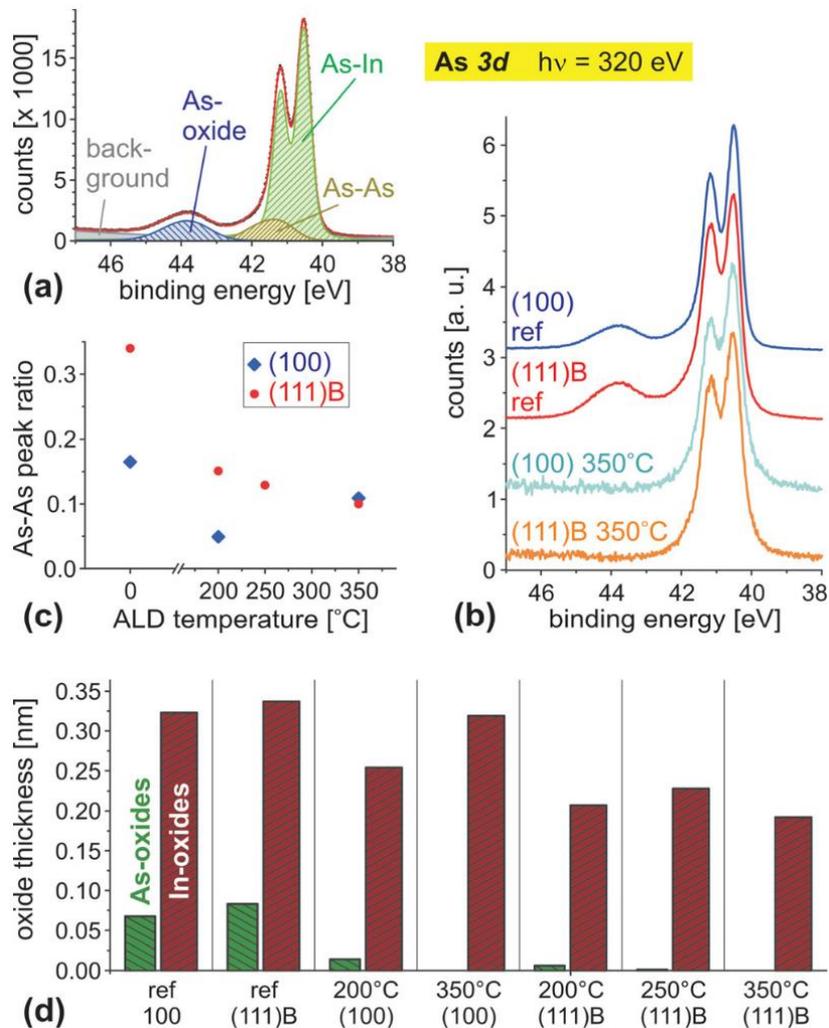


Рисунок 1.23. Разложение РФЭ-спектра линии As 3d (a). Сравнение РФЭ-спектров линии As 3d образцов со слоем собственного оксида на поверхности (ref) и образцов с тонким слоем Al_2O_3 , осажденного методом АСО при $T = 350^\circ C$ (b). Зависимость отношения интегральной интенсивности пика As-As к пику As-In (c). Толщина и состав остаточного оксида на границе раздела $Al_2O_3/InAs$ в зависимости от температуры АСО и ориентации подложки (d) [70].

Сопоставление данных по величине D_{it} (рисунок 1.15) и химическому составу (рисунок 1.23) границы раздела $Al_2O_3/InAs$ показывает, что уменьшение количества оксидов мышьяка и индия, а также элементного мышьяка сопровождается уменьшением плотности интерфейсных состояний.

Существенное уменьшение толщины собственного оксида на поверхности InAs также наблюдалось в работе [79] при осаждении Al_2O_3 при $T=350^\circ C$ (рисунок

1.24), при этом наблюдалось практически полное удаление мышьяковых оксидов, тогда как количество индиевых оксидов уменьшалось примерно в 2 раза.

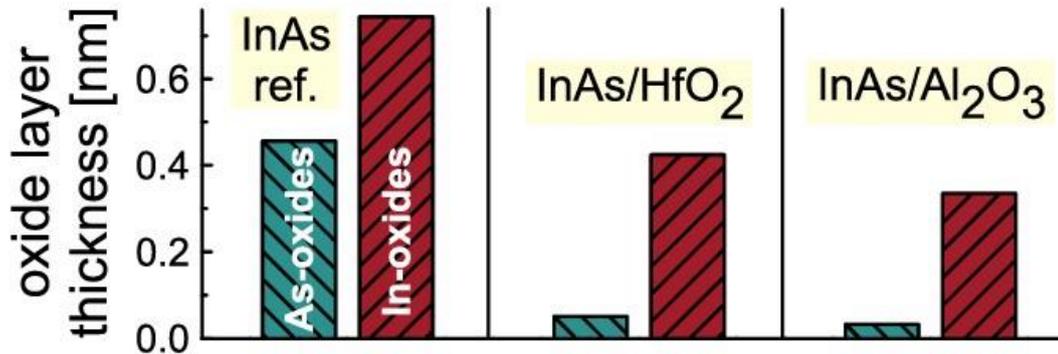


Рисунок 1.24. Усредненная толщина оксидов на поверхности InAs перед загрузкой в камеру АСО (InAs ref.), а также на границах раздела HfO₂/InAs и Al₂O₃/InAs, сформированных при T=350 °C [79].

В работе [73] было также показано, что состав границы раздела Al₂O₃/InAs зависит от сверхструктуры на поверхности InAs. На рисунке 1.25 приведены РФЭ-спектры линий As 3d и In 3d_{5/2} границы раздела Al₂O₃/InAs, которая была получена методом АСО при T=200 °C на эпитаксиальных слоях InAs со сверхструктурами после роста (2x4) и (1x1). Отметим, что загрузка в камеру АСО происходила через воздух. Перед загрузкой с поверхности InAs собственный оксид удалялся в растворе разбавленной HCl. Видно, что на границе раздела Al₂O₃/InAs, сформированной на (2x4) реконструированной поверхности InAs присутствуют оксиды мышьяка, тогда как для поверхности InAs с реконструкцией (1x1) окисленная компонента практически отсутствует. Линии In 3d_{5/2} для двух образцов практически совпадают, что говорит об одинаковом количестве оксидов индия. Полученные данные можно объяснить различной устойчивостью данных поверхностей к окислению.

Из сопоставления с ВФХ (рисунок 1.18, раздел 1.5.2.1), которые обсуждались ранее, видно, что увеличение количества оксидов мышьяка приводит к ухудшению электрофизических свойств границы раздела Al₂O₃/InAs.

В работах по изучению состава границы раздела АСО-HfO₂/InAs также наблюдался эффект частичного удаления с поверхности InAs собственных оксидов [79-80]. Данные по толщине собственного оксида на границе раздела HfO₂/InAs в

работе [79] практически идентичны данным для $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}$, которые обсуждались ранее (рисунок 1.24).

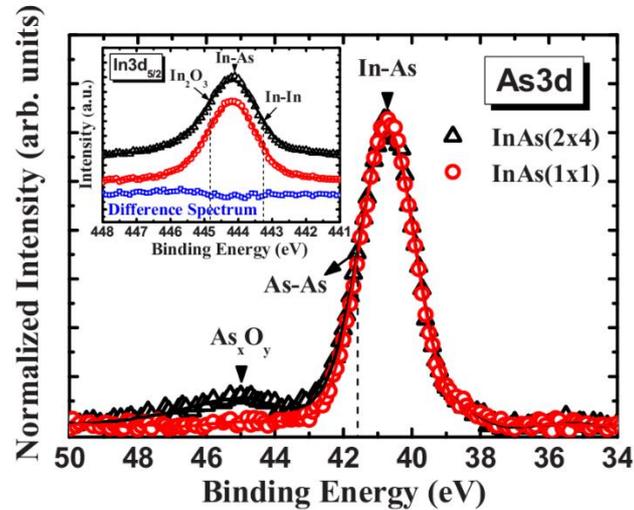


Рисунок 1.25. РФЭ-спектры линий $\text{As } 3d$ и $\text{In } 3d_{5/2}$ границы раздела $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}$, сформированной на поверхностях с исходными сверхструктурами (2×4) и (1×1) после удаления на собственного оксида в растворе HCl [73].

В работе [80] авторы провели *in situ* изучение состава границы раздела HfO_2/InAs в зависимости от времени процесса АСО. Показано, что степень удаления оксида зависит от температуры процесса АСО. Полное удаление оксидов мышьяка (рисунок 1.26), а также значительное уменьшение доли оксидов индия наблюдается спустя 2 минуты после первого нанесения прекурсора тетрадиметилмин гафния при $T=200$ °С.

В работе [78] было показано, что нанесение слоя TiO_2 толщиной 2 нм на поверхность $\text{InAs}(100)$, аналогично данным для Al_2O_3 и HfO_2 , приводит к полному удалению оксидов мышьяка с границы раздела и значительно уменьшается количество оксидов индия (рисунок 1.27). Профили изменения элементарного состава слоев TiO_2 показывают накопление оксидов индия вблизи поверхности диэлектрического слоя, что, по мнению авторов, связано с диффузией этих оксидов с границы раздела через пленку TiO_2 . Аналогичная ситуация в плане удаления оксида и диффузии его через диэлектрическую пленку наблюдается для АСО- Ta_2O_5 слоев [79].

Таким образом, совокупный анализ литературных данных, посвященных изучению химического состава границы раздела high-k диэлектрик/ InAs показывают,

что основное влияние на D_{it} данных границ раздела оказывает собственный оксидный слой на поверхности полупроводника, параметры которого (толщина, состав) зависят от ориентации InAs, сверхструктуры на поверхности, химической обработки, температуры процесса АСО и параметров последующего отжига.

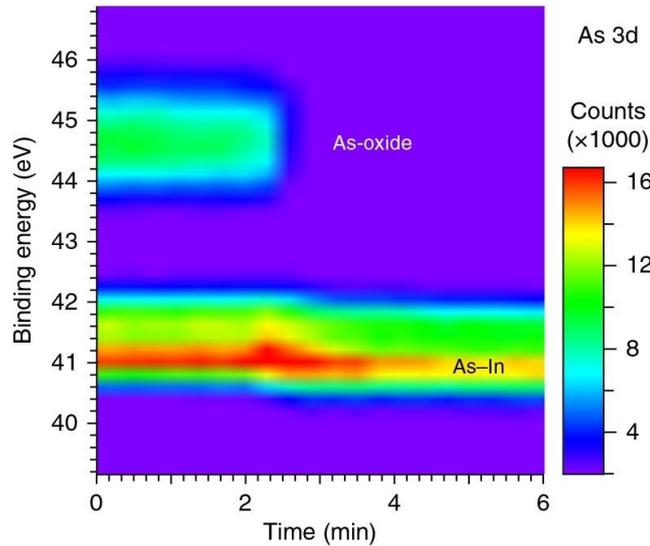


Рисунок 1.26. Эволюция РФЭ-спектров линии As 3d на поверхности InAs по времени после первого полуцикла АСО (прекурсор TDMA-Hf) при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [80].

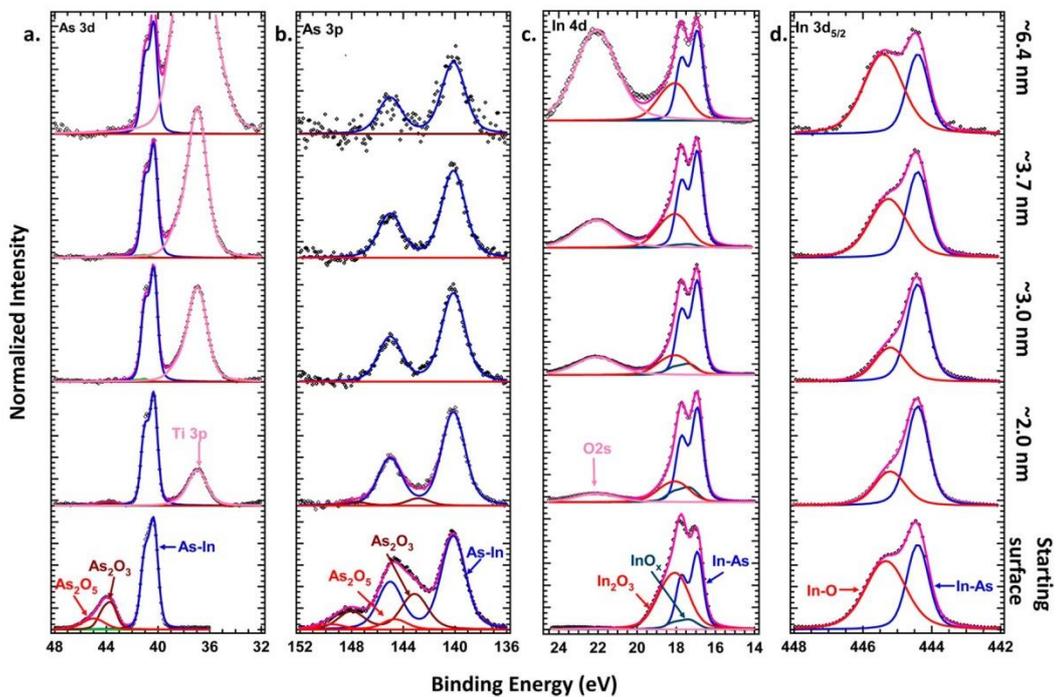


Рисунок 1.27. РФЭ-спектры линий As 3d (a), As 3p (b), In 4d (c), In 3d_{5/2} (d) исходной поверхности InAs с собственным оксидом и слоем TiO₂ различной толщины [78].

Структурно-морфологические особенности границы раздела high-k диэлектрик/InAs изучались в работах [73, 75, 78].

На рисунке 1.28 приведены ВРЭМ-изображения поперечного среза границы раздела $\text{HfO}_2/\text{InAs}(100)$, полученные *in situ* после МЛЭ-роста методом АСО при температурах 200 °С (а) и 300 °С (б) [75].

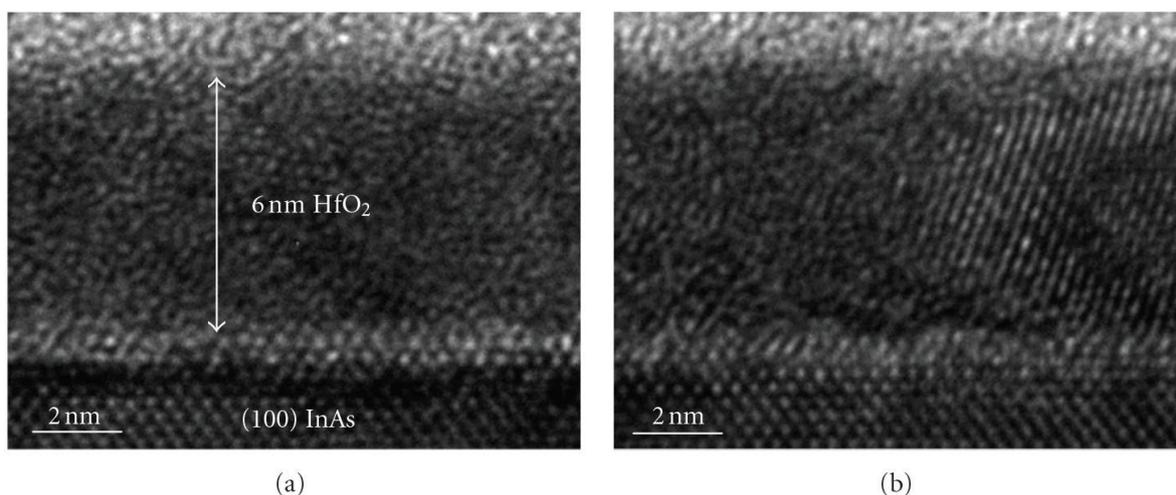


Рисунок 1.28. ВРЭМ-изображение поперечного среза границы раздела $\text{HfO}_2/\text{InAs}(100)$, сформированной методом АСО при температурах 200 °С (а) и 300 °С (б) [75].

Данные демонстрируют, что в обоих случаях формируется достаточно резкая граница раздела. При этом на обеих границах раздела наблюдается разупорядоченный переходной слой (в меньшей степени для 300°С), имеющий более светлый контраст, толщиной 2-3 монослоя. Переходной слой авторами никак не обсуждается. Также видно, что при 200 °С HfO_2 полностью аморфный, тогда как при 300 °С наблюдаются области кристаллизации.

На рисунке 1.29 приведены ВРЭМ-изображения поперечного среза границы раздела АСО- $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}(100)$, полученные после обработки поверхностей InAs с реконструкциями (1x1) и (2x4) в водном растворе HCl. Слой Al_2O_3 формировался при температуре 200 °С в результате 20 циклов обработки поверхности прекурсором триметил алюминия разделяемых очистками камеры продувкой Ar [73]. Авторы работы отмечают, что данные демонстрируют резкую границу раздела

с шероховатостью, не превышающей 2 монослоя. Слой собственного оксида, отличающегося по контрасту от слоя HfO_2 , практически отсутствует, что объясняется эффектом самоочистки.

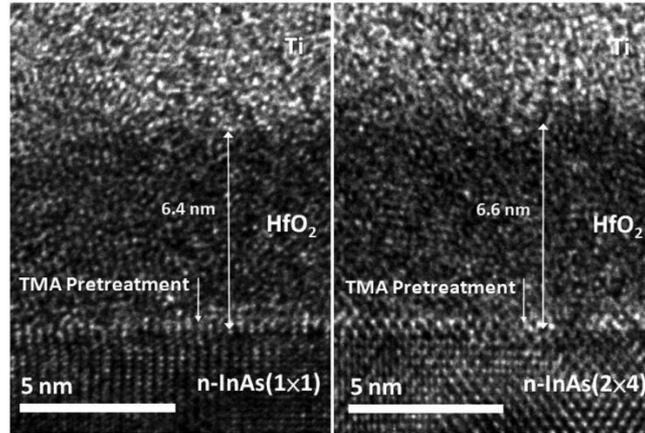


Рисунок 1.29. ВРЭМ-изображение поперечного среза границы раздела $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}(1\times 1)$ и $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{InAs}(2\times 4)$ [73].

На рисунке 1.30 приведены ВРЭМ-изображения с различным увеличением поперечного среза границы раздела $\text{InAs}(100)$ с АСО- TiO_2 (~ 4.3 нм), осажденного на поверхность с собственным оксидом толщиной ~ 1.6 нм.

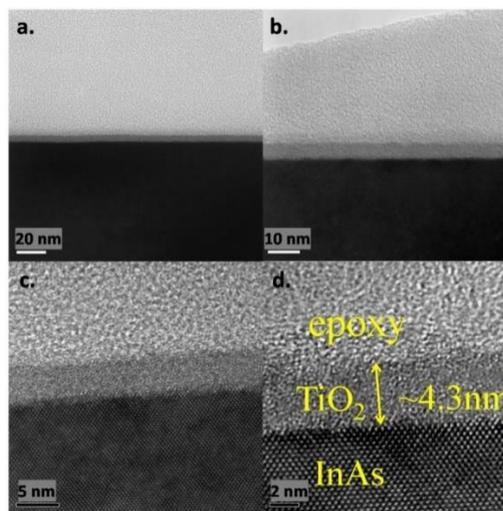


Рисунок 1.30. ВРЭМ-изображение поперечного среза границы раздела АСО- TiO_2 (4.3 нм)/ $\text{InAs}(100)$ при осаждении диэлектрика на поверхность InAs с собственным оксидом толщиной 1.6 нм при $T=200$ °C [78].

Авторы отмечают, что ВРЭМ-данные демонстрируют высокую однородность оксида по толщине, резкую границу раздела и полное удаление собственного оксида в результате эффекта самоочистки.

Таким образом, анализ имеющихся литературных данных показал, что к настоящему времени работ, посвященных изучению морфологии границы раздела high-k диэлектрик/InAs крайне мало. Однако стоит отметить, что чаще всего при атомно-слоевом осаждении high-k диэлектриков формирует резкая граница раздела без какого-либо существенного переходного слоя.

§ 1.6. Модели состояний на границах раздела диэлектрик/ A_3B_5

Теоретическое изучение причин появления состояний в запрещенной зоне полупроводника на границах раздела диэлектрик(металл)/InAs(A_3B_5) активно проводится, начиная с первой половины прошлого века.

Первая модель поверхностных состояний была предложена И.Е. Таммом в 1932 году [82]. Рассматривался полубесконечный кристалл как последовательность дельтаобразных потенциальных барьеров (модель Кронига-Пенни), ограниченный потенциальной «стенкой». Решением уравнения Шредингера было показано, что, при выполнении определенных условий, в запрещенной зоне полупроводника возникает дискретный энергетический спектр. Волновая функция, описывающая состояние электрона на этих уровнях, локализована вблизи поверхности полупроводника. В трёхмерном случае каждому атому поверхности должно соответствовать одно состояние. Т.е. концентрация таммовских поверхностных состояний на идеальной поверхности должна быть равна концентрации атомов на поверхности кристалла ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$). При такой высокой концентрации состояний на поверхности полупроводника A_3B_5 , если эта зона заполнена частично, возможно появление металлической проводимости вдоль поверхности кристалла.

В 1939 году В. Шокли, рассчитывая энергетический спектр цепочки атомов конечных размеров, также показал, что наличие границ приводит к отщеплению от разрешенных зон по одному объемному состоянию и возникновению состояний в запрещенной зоне, локализованных вблизи границы раздела [83]. Концентрация

шоклиевских состояний, как и таммовских, по порядку величины равна концентрации поверхностных атомов. Шоклиевские состояния трактуются как ненасыщенные химические связи атомов, находящихся на поверхности полупроводника.

Расчеты энергетических уровней поверхностных состояний для чистых поверхностей полупроводников A_3B_5 достаточно подробно описаны в монографии В. Мёнча [84].

Полученные позднее экспериментальные данные привели к появлению ряда моделей, которые учитывали основную особенность строения границ раздела диэлектрик (металл)/полупроводник A_3B_5 – присутствие на поверхности полупроводника собственного оксидного слоя. Данные модели обсуждаются в обзоре [85]. В отличие от модели Тамма и Шокли, эти модели рассматривают электронные состояния с энергией внутри запрещенной зоны, локализованные на сложной по строению границе раздела (интерфейсе) диэлектрик/полупроводник. По физической природе данные интерфейсные состояния в настоящее время принято разделять на два основных типа [86]:

1) интерфейсные состояния, обусловленные дефектами кристаллической решетки на поверхности полупроводника (внутренние (intrinsic) или собственные (native) дефекты);

2) интерфейсные состояния, обусловленные примесью на поверхности полупроводника (внешние (extrinsic) дефекты).

Первой моделью внутренних дефектов была «обобщенная модель дефектов» (unified defect model, UDM), предложенная Спайсером и др. в 1979 году [91, 92], созданная на основе анализа большого объема экспериментальных данных по изучению поверхности полупроводников A_3B_5 с субмонослоями различных металлов и кислорода. Было показано, что в результате покрытия поверхности субмонослоями адсорбатов на поверхности полупроводника происходит закрепление уровня Ферми, причем его энергетическое положение слабо зависит от типа адсорбата. Было выдвинуто предположение, что хемосорбция кислорода или других элементов приводит к перегруппировке поверхностных атомов полупроводника. В резуль-

тате происходит деформация и разупорядочение кристаллической структуры на поверхности с образованием различных дефектов на поверхности: вакансии, замещение и обмен местами атомов на поверхности, а также комплекса из этих дефектов. Данные дефекты характеризуются дискретным положением уровней энергии, что должно приводить к появлению пиков в спектрах D_{it} , схематически изображенных на рисунке 1.31 (а). При этом, в зависимости от типа дефекта, они могут быть как донорного, так и акцепторного типа.

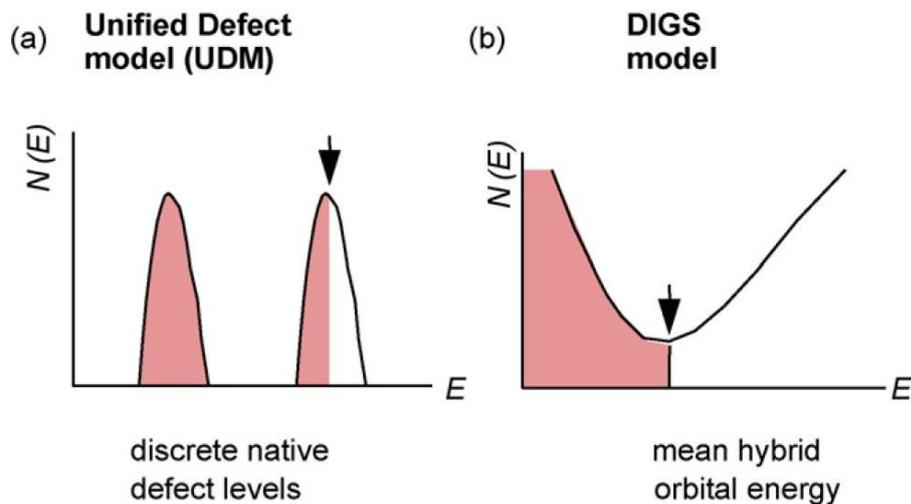


Рисунок 1.31. Распределение плотности интерфейсных состояний $N(E)$ в зависимости от энергии для обобщенной модели дефектов (а) и для модели состояний в запрещенной зоне, индуцируемых беспорядком (*disorder induced gap state, DIGS*) (b) [85].

Многочисленные экспериментальные результаты по изучению распределения состояний в запрещенной зоне полупроводника при изучении МДП-структур на основе полупроводников A_3B_5 (в основном GaAs) с различными толстыми диэлектрическими слоями, однако, показали, что в подавляющем большинстве случаев спектр интерфейсных состояний имеет U-образную зависимость [93]. В связи с этим была предложена модель состояний в запрещенной зоне, которые индуцируются за счет разупорядочения на границе раздела (*disorder induced gap state, DIGS*) (рисунок 1.31 b) [85, 93]. Согласно этой модели, осаждение диэлектрика приводит к образованию неупорядоченного слоя толщиной в несколько монослоев (рисунок 1.32, сверху). Нарушение кристаллического порядка в слое на границе раздела при-

водит к изменениям длин и углов связей, механическим напряжениям и, как следствие, к появлению андерсоновских локализованных состояний. Энергетическое распределение данных донорных и акцепторных состояний в запрещенной зоне полупроводника схематически показано на рисунке 1.32 (снизу) и хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для GaAs и InP [93]. Авторы модели утверждают, что минимум D_{it} лежит вблизи уровня энергии гибридной орбитали (показано стрелкой на рисунке 1.31 b), которая соответствует энергии одной связи (σ -связь) для sp^3 -гибридизации в одноэлектронном Гамильтониане, рассчитанным в приближении сильной связи [94, 95].

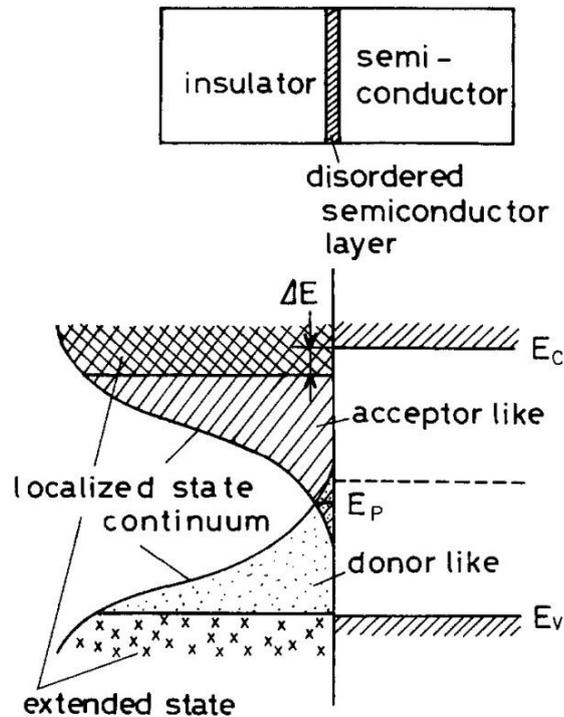


Рисунок 1.32. Распределение плотности интерфейсных состояний по модели поверхностных состояний, индуцируемых разупорядочением границы раздела [93]. ΔE – эффективное уменьшение ширины запрещенной зоны на границе раздела, E_F – положение закрепления уровня Ферми.

В настоящее время на основании результатов работ различных авторов [93-99] была разработана и получила широкое распространение модель уровня электронейтральности (charge neutrality level, E_{CNL}). Модель предсказывает закрепление уровня Ферми на границах раздела вблизи E_{CNL} , который расположен вблизи минимума D_{it} и отделяет интерфейсные состояния донорного и акцепторного типов (рисунок 1.33). Данная модель позволяет объяснить полученные в многочисленных

работах результаты о закреплении уровня Ферми выше дна зоны проводимости (рисунок 1.34) при нанесении на поверхность InAs различных металлов или диэлектрических покрытий [100-103].

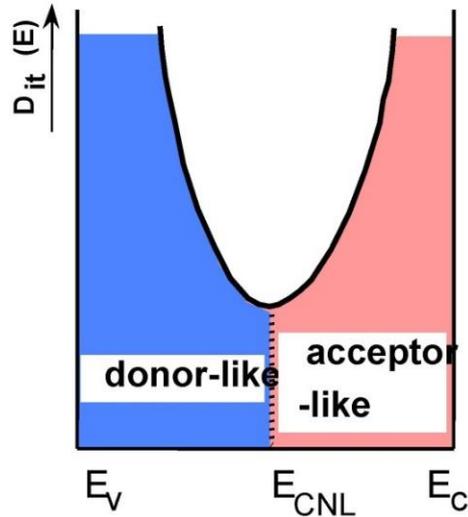


Рисунок 1.33. Схематическое изображение положения уровня зарядовой электронейтральности в запрещенной зоне полупроводника.

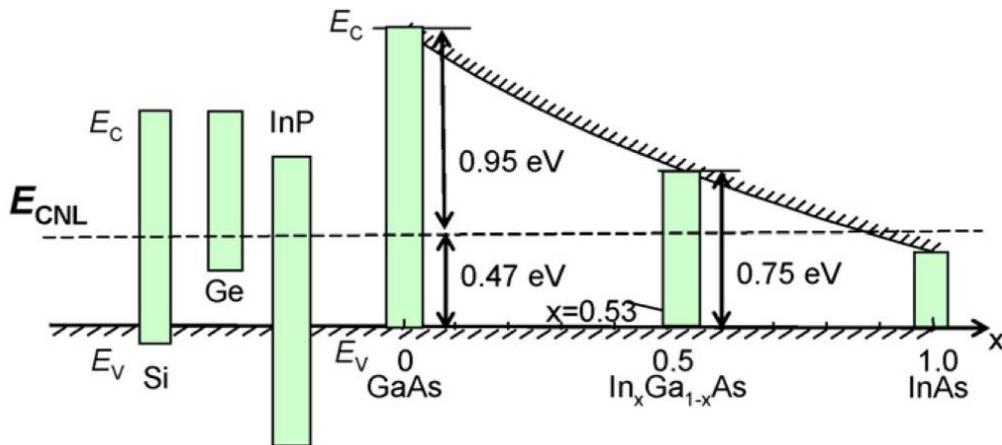


Рисунок 1.34. Положение уровня зарядовой электронейтральности (E_{CNL}) для различных полупроводников [95].

В модели собственных дефектов, предложенной Робертсоном [8, 14], рассматриваются дефекты химических связей в переходном слое на границе раздела оксид/ A_3B_5 , как причину возникновения интерфейсных состояний. В рамках данной модели было оценено энергетическое положение уровня электронейтральности состояний (E_{CNL}), обусловленное оборванными связями (dangling bonds, DB) In (Ga) и As, а также образованием димеров In-In σ (Ga-Ga) и As-As σ^* на границе

раздела и в прилежащем к поверхности полупроводника оксидном слое, вызванное вакансиями кислорода (рисунок 1.35).

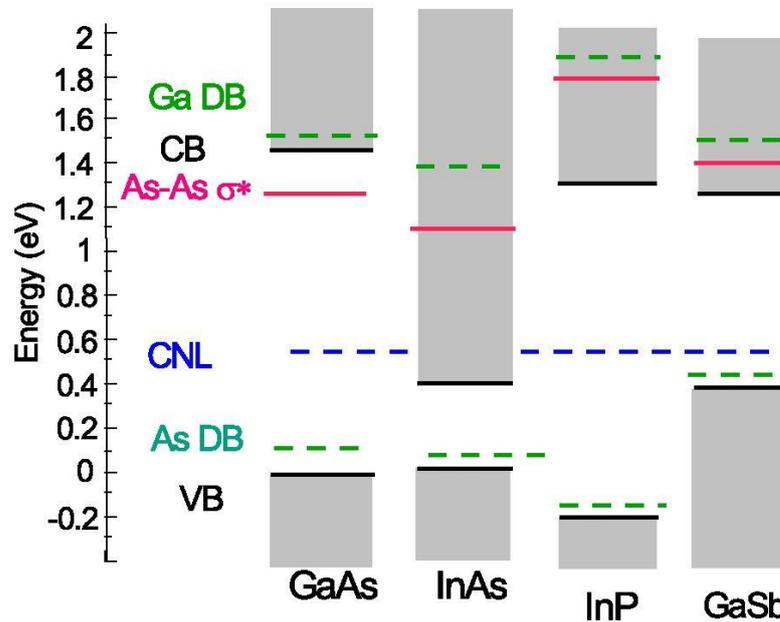


Рисунок 1.35. Энергетические уровни дефектов, связанных с оборванными связями (DB) и связями в димерах В-В (As-As), а также положение уровня электронейтральности на поверхности полупроводников A_3B_5 [8].

Отмечается, что концентрация дефектов (величина плотности состояний) должна зависеть от условий формирования границы раздела. В рамках этой модели, которая учитывает влияние дефектов собственного оксидного слоя на поверхности полупроводника, для InAs закрепление уровня Ферми должно происходить выше дна зоны проводимости на ~ 0.1 эВ. Интерфейсные (поверхностные) состояния в запрещенной зоне, в основном, определяются «хвостами» плотностей состояний из разрешенных зон, вызванные оборванными связями In и As, а также состояниями As-As σ^* (рисунок 1.36).

Таким образом, большинство описанных моделей интерфейсных (поверхностных) состояний связывают особенности электронных процессов, протекающих на границе собственный оксидный слой/ A_3B_5 , с различного рода структурными дефектами и дефектами химических связей на поверхности полупроводника и в переходном слое собственного оксида у границы раздела.

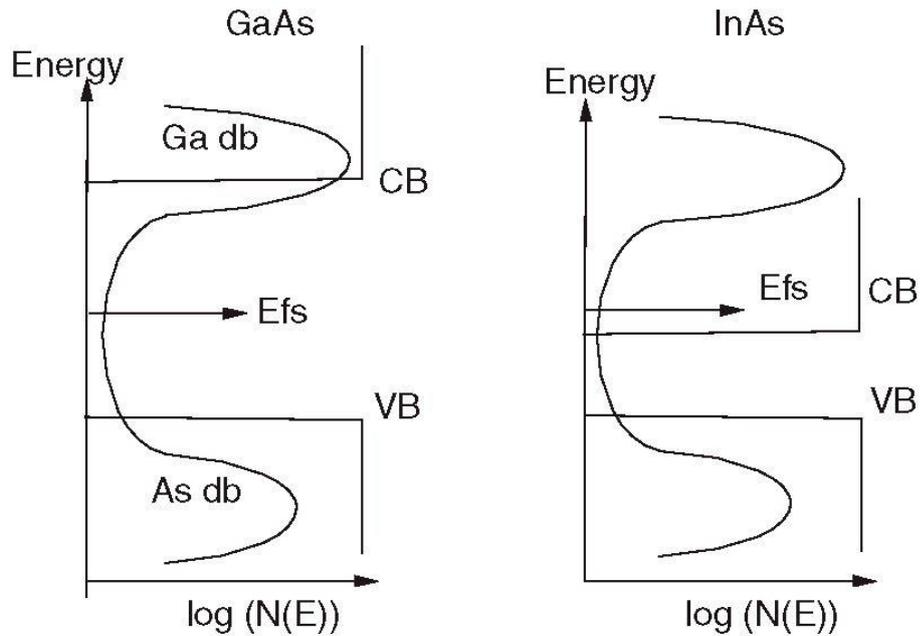


Рисунок 1.36. Распределение плотности поверхностных состояний в GaAs и InAs согласно модели Робертсона [14].

На основании многочисленных экспериментальных результатов, основанных на изучении влияния химического состава оксидных слоев на A_3B_5 и термодинамического анализа (диаграммы состояний) системы собственный оксид/ A_3B_5 , высокую плотность состояний связывают с образованием на границе раздела элементного мышьяка и As_2O_3 [10].

Этим же представлениям соответствует механизм возникновения состояний, предложенный в работах Луковского [104, 105], основанный на особенностях природы химических связей атомов полупроводника, образующих при взаимодействии с кислородом оксидный слой на его поверхности. В рамках этой модели рассматриваются особенности химических связей ближайшего окружения в оксидах элементов пятой группы, образующих собственный оксидный слой. Согласно данной модели высокая плотность состояний при взаимодействии кислорода с поверхностью A_3B_5 объясняется наличием не поделённой пары электронов в атомах элемента пятой группы (В) в оксидах B_2O_3 , которые являются ловушками положительного заряда (рисунок 1.37 а, б).

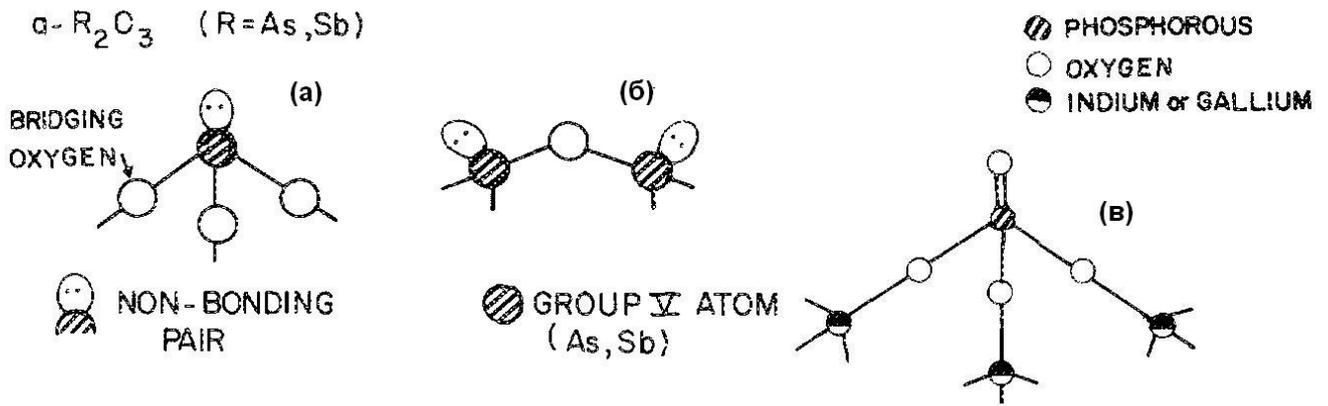


Рисунок 1.37. Локальные связи в оксидах $\alpha\text{-B}_2\text{O}_3$ (а, б) и соединении ABO_4 (в)[104].

Устранение этих ловушек при переводе трехвалентных атомов элементов пятой группы в соединениях B_2O_3 в пятивалентное состояние с образованием структуры с формулой ABO_4 устраняет интерфейсные состояния (рисунок 1.37 в). Из рисунка 1.37 (в) видно, что в соединении ABO_4 ближайшее окружение элемента пятой группы на поверхности полупроводника A_3B_5 , с ориентацией (111)А имеет структуру, подобную объему полупроводника.

§ 1.7. Теоретическое моделирование атомного и электронного строения границ раздела диэлектрик/ A_3B_5

В последние годы в связи с созданием мощных вычислительных систем и программного обеспечения, позволяющих проводить расчеты современными методами, в основном, на основе теории функционала плотности, резко возросло число работ по моделированию электронного и атомного строения различных поверхностей полупроводников A_3B_5 и границ раздела с диэлектриками. В данных работах можно выделить 3 основных направления:

- 1) Моделирование чистых поверхностей A_3B_5 с различными сверхструктурами [106].
- 2) Моделирование реконструированных поверхностей A_3B_5 при взаимодействии с различными адсорбатами [107-110].
- 3) Моделирование границ раздела упорядоченный диэлектрик/ A_3B_5 [8, 14].

Целью данных работ является установление механизмов появления/устранения поверхностных (интерфейсных) состояний за счет моделирования электронных спектров приповерхностных слоев полупроводников с различными дефектами или адсорбатами, позволяющие установить корреляции между электронным и атомным строением поверхности полупроводников и границ раздела.

Моделирование чистой поверхности InAs с ориентацией (110) на основе теории функционала плотности проводилось в работе [106]. Были рассчитаны энергетические уровни различных дефектов, возникающих на такой поверхности. Показано, что антиструктурные дефекты (индий на месте мышьяка, In_{As} , и наоборот, As_{In}) не дают состояний в запрещенной зоне или выше дна зоны проводимости. Вакансии индия (V_{In}) и мышьяка (V_{As}) или, другими словами, оборванные связи As и In, также не могут быть причиной обогащающего изгиба зон на поверхности, так как дают состояния чуть ниже потолка валентной зоны и на 0.15 эВ выше потолка валентной зоны, соответственно. По мнению авторов, единственной причиной образования, обогащенного электронами, приповерхностного слоя могут служить адатомы In на поверхности, дающие состояния на ~ 0.4 эВ выше дна зоны проводимости.

В качестве примера моделирования адсорбции различных атомов на поверхность полупроводников A_3B_5 на рисунке 1.38 приведены результаты расчетов, показывающие влияние различных адсорбатов (H, F, Cl, S, GaO) на атомное строение окисленной реконструированной поверхности $\text{GaAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ [107].

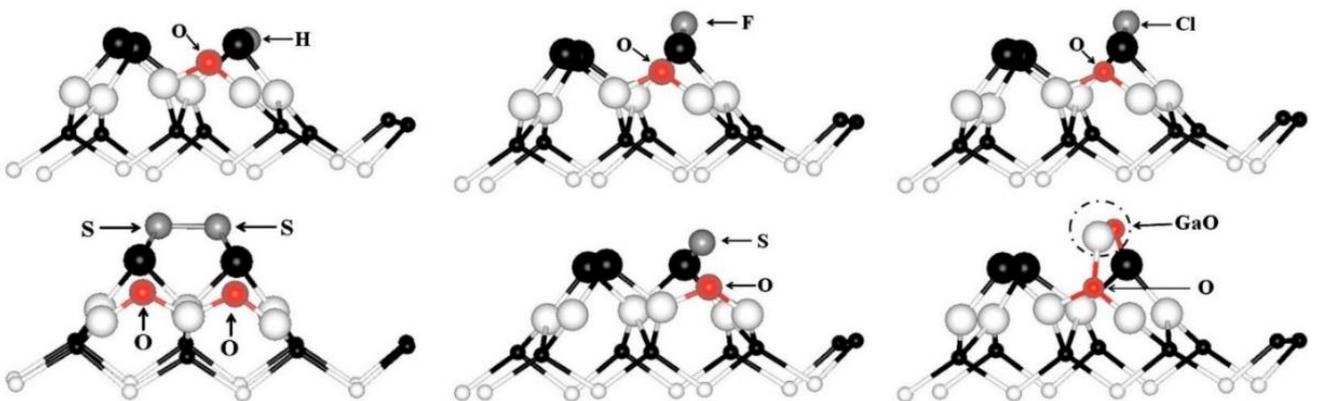


Рисунок 1.38. Рассчитанные атомные структуры окисленной поверхности $\text{GaAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ с адсорбатами H, F, Cl, S, GaO (вид сбоку) [107].

Изменения зарядового состояния на адсорбированных атомах серы на поверхности GaAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ показано на рисунке 1.39.

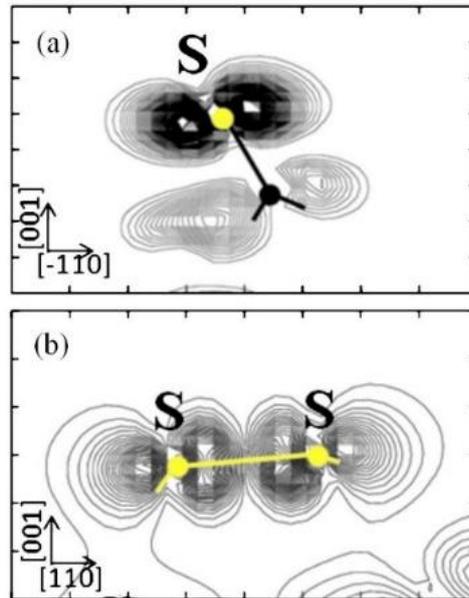


Рисунок 1.39. Распределение заряда в К точке для поверхностных локализованных состояний пассивированной серой поверхности GaAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. (a) показывает изменение заряда вдоль связей S и As. (b) – изменение заряда вдоль связи S-S. [101].

В качестве примера моделирования границы раздела упорядоченный диэлектрик/ A_3B_5 на рисунке 1.40 приведены атомные структуры резкой границы раздела $Al_2O_3/(001)GaAs$ (слева) и соответствующие ей парциальные плотности электронных состояний (справа) [8].

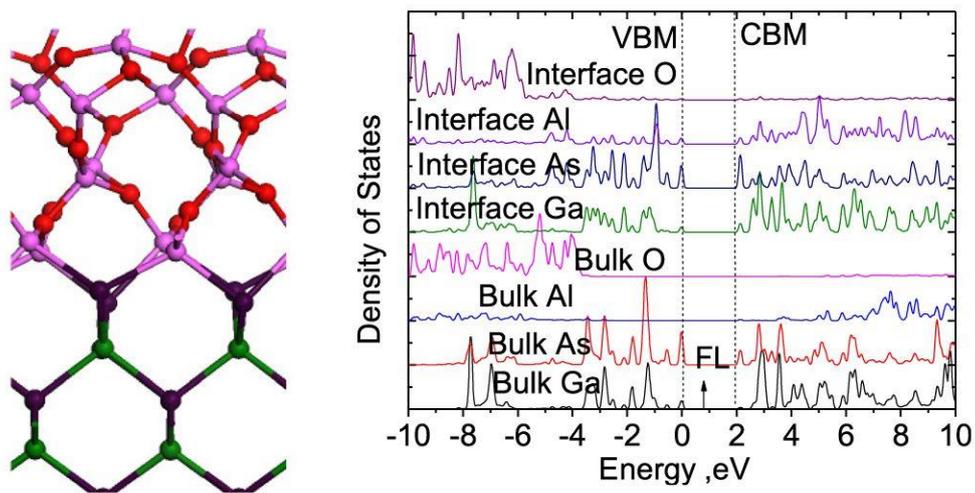


Рисунок 1.40. Атомная структура резкой границы раздела $Al_2O_3/GaAs(100)$ (слева) и соответствующие парциальные плотности электронных состояний (справа)[8].

Рассчитанные атомные структуры (слева) и энергетические уровни электронных состояний в запрещенной зоне (справа), вызванные оборванными связями Ga (a,б) и As (c,d) приведены на рисунке 1.41.

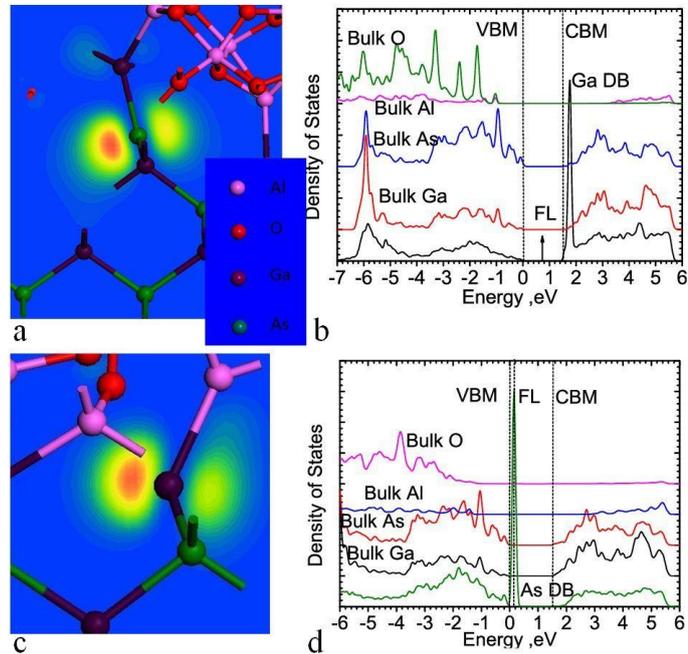


Рис. 1.41. Структура и дефектная орбиталь (слева), а также рассчитанные парциальные плотности электронных состояний (справа) для оборванных связей Ga (a, b) и As (c, d) [8].

В работе [111] проведено моделирование процесса окисления различных полупроводников (InAs, GaAs, InP, Si, Ge) при адсорбции атомов кислорода, в результате которого формируется граница раздела собственный оксид/полупроводник. Рассчитанная атомная структура границы раздела оксид/(100)InAs приведена на рисунке 1.42 (a). Показано, что в результате окисления InAs наблюдается изменение длины связей In-As вблизи границы раздела по сравнению с объемом (рисунок 1.42, б). На основании сравнения длин связей на границе раздела и в объеме полупроводника авторами делается вывод о том, что существенное механическое напряжение на границе раздела за счет увеличения длины связей (растяжка) может приводить к образованию дефектов («оборванных» связей). Согласно расчетам, в результате механических напряжений на границе раздела собственный оксид/InAs примерно на каждом 100-м атоме поверхности полупроводника ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$) будет образовываться соответствующий дефект (рисунок 1.43).

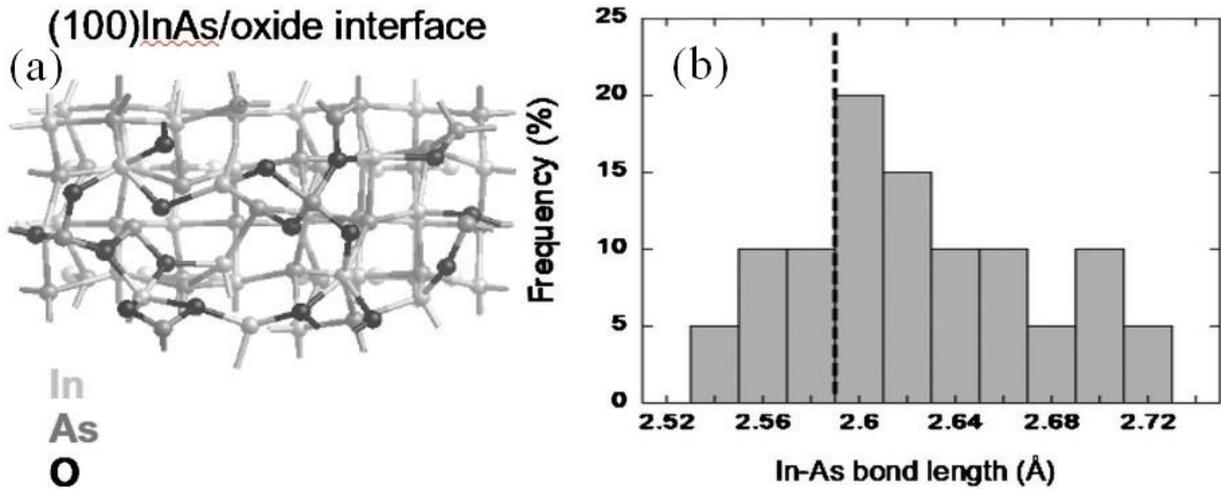


Рисунок 1.42. Рассчитанная атомная структура InAs(100) с адсорбированным кислородом (a) и распределение длин связи In-As вблизи границы раздела оксид/InAs(100) (b). Пунктирной линией показана рассчитанная для объема InAs длина связей In-As. [111].

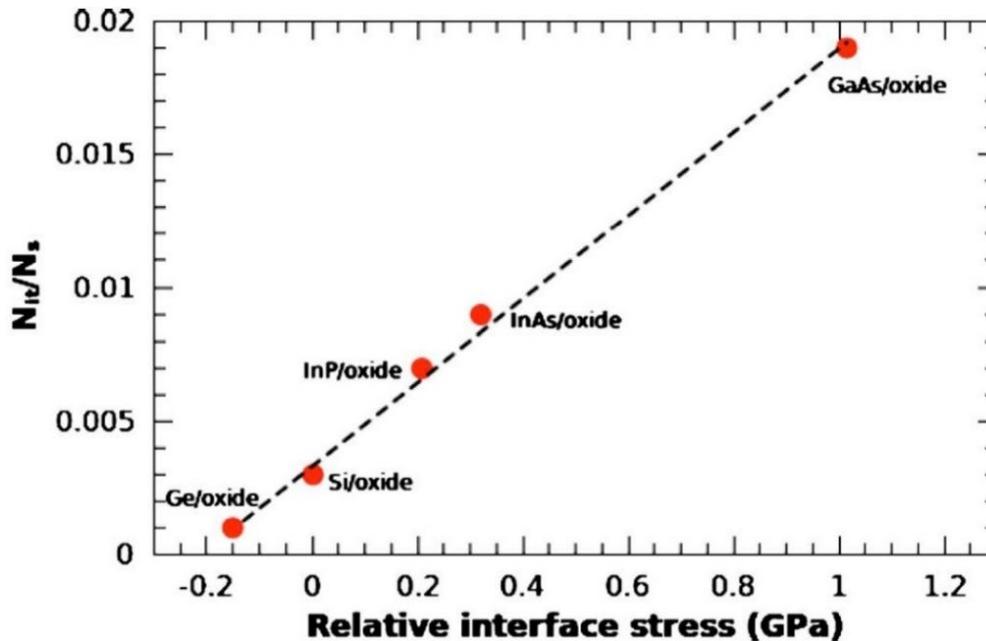


Рисунок 1.43. Соотношение между плотностью дефектов и количеством атомов на поверхности в зависимости от величины напряжения на границе раздела оксид/полупроводник [111].

Это значение по порядку величины соответствует величинам D_{it} , определенным экспериментально на границе раздела оксид/InAs. В итоге авторами делается вывод о том, что состояния на границе раздела, вызванные окислением поверхности полупроводника A_3B_5 возникают из-за несоответствия постоянных решеток полупроводника и оксидов, которое приводит к механическим напряжениям на границе раздела.

§ 1.8. Основные результаты и выводы главы 1.

1. Проведенный в данной главе анализ работ, посвященных изучению процессов модификации/пассивации поверхности InAs при формировании границы раздела диэлектрик/InAs, показывает, что в настоящее время наиболее интенсивно для этих целей развивается метод атомно-слоевого осаждения слоев Al_2O_3 и HfO_2 с использованием различных способов подготовки поверхности полупроводника. Минимальные значения D_{it} при $T=77\text{-}300\text{K}$ на границе раздела АСО Al_2O_3 (HfO_2) /InAs составляют $10^{11}\text{-}10^{12}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$. Изучение состава поверхности полупроводника во время осаждения диэлектрических слоев методом АСО показывает, что электронные свойства границы раздела АСО диэлектрик /InAs в значительной степени зависят от состава и толщины собственного оксида, который всегда присутствует на данных границах раздела. Плотность интерфейсных состояний, как правило, уменьшается с уменьшением доли оксидов мышьяка в оксидном слое и его толщины. Отдельные работы, в которых изучалась морфология границы раздела АСО диэлектрик/InAs, демонстрируют резкую границу раздела без каких-либо переходных слоев.
2. Фторирование границы раздела собственный оксид/InAs ($D_{it}\sim 10^{12}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$) электролитическим окислением полупроводника во фторсодержащих электролитах различной кислотности позволяет снизить D_{it} на два порядка (до $2\text{-}5$) $\cdot 10^{10}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ при $T=77\text{K}$. Из-за низкой химической стойкости пассивация фторсодержащим оксидным слоем требует использования дополнительного химически инертного диэлектрика (SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 и др.). Такая система, наряду с низкой D_{it} , обеспечивает достаточно высокие пробивные напряжения структур, а также их механическую и химическую прочность, необходимую при изготовлении структур методом планарной технологии. Изучение состава фторсодержащих анодных слоев показало, что они состоят из оксифторидов (фторидов) индия и мышьяка.

3. Несмотря на обнаружение эффекта электронной пассивации границы раздела анодный оксид/InAs фтором, в настоящее время отсутствуют данные о влиянии фтора на изменение химического состава и морфологии границы раздела. Отсутствуют данные о влиянии фтора на распределение состояний в запрещенной зоне. Механизм снижения плотности состояний при фторировании границы раздела кислород/InAs не установлен.
4. Основной современной моделью, объясняющей вид спектров D_{it} и положение закрепления уровня Ферми для границ раздела оксид/ A_3B_5 (InAs), является модель уровня зарядовой электронной нейтральности (CNL), которая учитывает различного рода дефекты структуры и химических связей на границе раздела диэлектрик (собственный оксидный слой)/полупроводник. Согласно данной модели на границе раздела оксид/InAs закрепление уровня Ферми должно происходить выше дна E_c , а интерфейсные состояния в запрещенной зоне, в основном, определяться «хвостами» плотностей состояний из разрешенных зон, вызванные оборванными связями In и As. Согласно этой модели, спектр D_{it} должен иметь минимум вблизи E_c и монотонно возрастать к E_v .
5. Современные методы расчета на основе теории функционала плотности позволяют проводить моделирование электронного и атомного строения различных поверхностей полупроводников A_3B_5 и границ раздела с диэлектриками, что позволяет установить взаимосвязь между электронными свойствами и строением поверхности (границы раздела) на атомном уровне. Отметим, что в настоящее время отсутствуют какие-либо теоретические модели границы раздела фторсодержащий оксидный слой/InAs, которые в совокупности с экспериментальными данными могли бы позволить детально проследить влияние фтора на атомное строение и электронные свойства данной границы раздела.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДИК

§ 2.1. Описание образцов и методики подготовки поверхности InAs

В работе использовались эпитаксиальные структуры InAs(111)A n-типа, выращенные на высоколегированных (10^{17} - 10^{18} см⁻³) подложках InAs марок ЭСАИ-92-25-0.38 Яе 0.032.092 ТУ (Калуга) и ЭСАИ-40-35-10 (Калуга). Эпитаксиальные слои имели следующие параметры:

- концентрация основных носителей заряда (электроны), см⁻³ (3-5)·10¹⁵;
- толщина эпитаксиального слоя, мкм 8-10;
- подвижность электронов в слоях, см²/(В·с) (6-7)·10⁴;
- время жизни в слоях, мкс (0.3-1.8).

Анализ морфологии поверхности методом АСМ показал, что на большинстве используемых эпитаксиальных структур присутствуют характерные атомные ступени и террасы с шириной от 0.5 мкм (рис. 2.1 а) до 3 мкм (рис. 2.1 б). Средняя шероховатость на террасах составляла 0.2-0.5 нм.

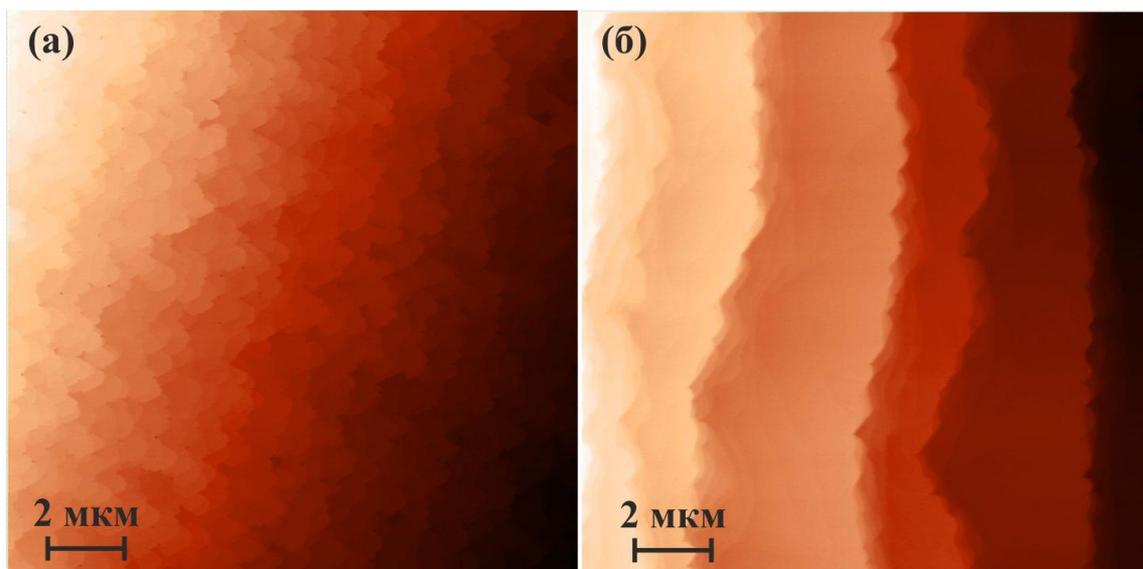


Рисунок 2.1. Характерные АСМ-изображения поверхности эпитаксиальных слоев InAs(111)A, используемых в работе, после удаления органических и других видов загрязнений.

С поверхности всех образцов перед окислением проводилось удаление органических и других видов загрязнений (обезжиривание) в растворе моноэтаноламина (МЭА) с перекисью водорода (H_2O_2) в соотношении 1:1, с последующей промывкой деионизованной водой в течение 5 минут и сушкой в потоке аргона особой чистоты. Контроль состояния поверхности методом АСМ показывает, что данная процедура эффективно очищает поверхность (рисунок 2.1), сохраняя при этом морфологию и средний уровень шероховатости на террасах.

Анодирование InAs осуществлялось двумя способами: электролитическим окислением в электролитах с различным рН и сухим окислением в таунсендовской газоразрядной плазме (разработан в данной работе). Подробное описание методик окисления изложено ниже в § 2.2 и главе 3 данной работы.

Перед процедурой сухого окисления, для удаления собственного оксида с поверхности образцов, они обрабатывались в растворе хлористого водорода в изопропиловом спирте (НСІ-ИПС) [112, 113], промывались в ИПС и сушились в потоке аргона особой чистоты. Данная обработка, так же, как и обезжиривание, существенно не изменяет шероховатость поверхности InAs.

InAs МОП-структуры формировались путем термического испарения золота на поверхность выращенного оксидного слоя через маску с круглыми отверстиями диаметром 500 мкм. Омический контакт к МОП-структуре формировался путем напыления индия толщиной 0.3 мкм на обратную сторону подложки.

§ 2.2. Электролитическое окисление InAs

Окисление InAs проводилось в двухэлектродной термостатированной ячейке в гальваностатическом режиме при температуре 25.0 ± 0.1 °С и фоновом освещении. В качестве рабочего электрода (анода) использовались эпитаксиальные структуры InAs. Омический контакт обеспечивался прижимом платиновой проволоки к тыльной стороне образца (n^+ -подложке InAs). Вспомогательным электродом (катодом) служила сетка из платиновой проволоки с площадью поверхности ~ 30 см². При окислении использовались два типа электролита:

1) «щелочной» (pH=11.5) – смесь 25% водного раствора аммиака с этиленгликолем в объемном соотношении 1:5 (ЩЭ);

2) «кислотный» (pH=1.5) – смесь концентрированной ортофосфорной кислоты, изопропилового спирта и глицерина в соотношении 5:65:30 (КЭ).

Плотность тока, задаваемая с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8, составляла 0.25 и 0.1 мА/см² для ЩЭ и КЭ, соответственно. В качестве фторирующего реагента использовался фторид аммония (NH₄F) фирмы «Merck» с квалификацией ч.д.а. (чистый для анализа). Остальные используемые реактивы имели квалификацию ос.ч. (особо чистый).

§ 2.3. Методы исследования физико-химических свойств поверхности InAs, анодных оксидов и границ раздела анодный оксид/InAs¹

Морфология поверхности InAs изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P-47H в полуконтактном режиме.² Обработка экспериментальных результатов проводилась с помощью программы Nova NT-MDT v1.0.26.1443.

Для изучения структурно-морфологических особенностей границы раздела АО(ФАО)/InAs, а также точного контроля толщины анодных слоев в работе использовался метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ).³ ВРЭМ-изображения были получены на высокоразрешающем аналитическом просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS (JEOL) с Cs-корректором при ускоряющем напряжении 200 кВ. Обработка экспериментальных результатов проводилась с помощью программы Digital Micrograph (Gatan). Границы раздела АО(ФАО)/InAs(111)А исследовались в конфигурации поперечных

¹ Изучение морфологии поверхности и границы раздела анодный оксид/InAs методами АСМ и ВРЭМ проводилось на оборудовании НГУ и центра коллективного пользования ИФП СО РАН «Наноструктуры», изучение химического состава анодных слоев методом РФЭС проводилось на оборудовании Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

² Измерения проводились м.н.с. лаб.20 ИФП СО РАН Кожуховым А.С.

³ Препарирование образцов и измерения проводились магистранткой НГУ Хандархаевой С.Е.

срезов (110). Для приготовления тонких фольг полученные в результате скалывания по плоскости (110) части образца обезжиривались в этиловом спирте и склеивались оксидными пленками внутрь с соблюдением кристаллографической ориентации. Далее образцы нарезались с помощью дисковой пилы Agar на отдельные поперечные срезы и утонялись шлифовкой с двух сторон перпендикулярно склейке на приборе Leica EM TXP M80, позволяющим контролировать толщину образца с точностью до 10 мкм. Конечная толщина образца определялась по кремниевым спутникам. Готовая тонкая фольга крепилась на медное кольцо диаметром 3.05 мм с помощью смеси эпоксидной смолы и алюминиевой пудры. Далее образец промывался в ацетоне и подвергался травлению ионами Ar^+ на установке PIPS (Gatan). Травление проходило одновременно с двух сторон до образования отверстия в области склейки. В процессе травления давление в камере составляло 10^{-4} торр.

Толщина анодных пленок также измерялась эллипсометром ЛЭФ-3М ($\lambda=632.8$ нм, угол падения 55°). Латеральная однородность пленок по толщине и показателю преломления контролировалась сканирующим анализатором тонкопленочных полупроводниковых структур «Микроскан» с He-Ne лазером ($\lambda=632.8$ нм, угол падения 60°). При расчете толщины использовалась модель однородной изотропной пленки на подложке с комплексным показателем преломления $N_{sub}=3.898-0.683j$.

Изучение химического состава анодных пленок проводили с помощью фотоэлектронного спектрометра фирмы SPECS с полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновским монохроматором FOCUS-500 (излучение $AlK\alpha$, $h\nu = 1486.74$ эВ, 200Вт).⁴ Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $Au4f_{7/2}$ (84.00 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Энергия связи и полная ширина на полувысоте представлены с точностью 0.05 эВ. РФЭ-спектры исследуемых образцов сравнивали с РФЭ-спектрами реперных образцов. Применялось разложение спектров регионов $In4d$, $As3d$, $O1s$, $C1s$, $F1s$, $P2p$ на индивидуальные составляющие с вычитанием фона по методу

⁴ Часть измерений проводилась аспирантом ИФП СО РАН Голяшовым В.А.

Ширли. Обработка экспериментальных результатов с количественным определением долей элементов производилась с помощью программ WinSpec v.2.07. и XPeak v.4.1. Отношение атомных концентраций элементов рассчитывали из интегральной интенсивности фотоэлектронных пиков с учетом фактора атомной чувствительности. Ошибка в определении интегральной интенсивности фотоэлектронных пиков составляла 5-10%. Послойный химический анализ пленок осуществлялся при травлении их ионами аргона с последующей записью РФЭ-спектров. Травление ионами аргона проводилось с помощью ионной пушки IQE 11/35 с энергией ионов аргона 1.2 кэВ и плотности тока 2 мкА/см².

Отметим, что определение фазового состава аморфных анодных пленок на поверхности InAs (A₃B₅) методом РФЭС представляет значительные трудности из-за отсутствия стандартных образцов полностью идентичных по составу исследуемым слоям, которые представляют собой смесь различных окисных соединений элементов полупроводника, возможно, нестехиометрического состава. Низкая концентрация окисных соединений индия и мышьяка (недостаточное разрешение линий в спектре фотоэлектронов), а также влияние ближайшего окружения в тонком аморфном оксидном слое сложного состава на энергетическое положение РФЭ-спектров затрудняют определение фазового состава исследуемых анодных слоев. В этой связи, для более точной идентификации химического состояния элементов была проведена калибровка РФЭ-спектров по стандартным образцам: InAs, In, As, In₂O₃, As₂O₃, AsO₄ и InF₃.

§ 2.4. Методы изучения электрофизических свойств InAs МОП-структур

2.4.1. Измерение ВФХ МОП-структур

Измерения ВФХ Au/AO(FAO)InAs(111)A МОП-структур проводились с помощью прецизионного анализатора компонентов Wayne Kerr 6440B и программируемого источника питания GW Instek PST-3201 на переменном тестовом сигнале

с амплитудой 10 мВ и частотой 1кГц-1МГц при температуре 77К в темноте. Измерения проводились в диапазоне напряжений, при которых гистерезисные эффекты, усложняющие интерпретацию ВФХ, полностью отсутствуют или незначительны.

2.4.2. Расчет теоретических ВФХ и плотности интерфейсных состояний в МОП-структуре

Теоретические ВФХ InAs МОП-структур рассчитывались в предположении, что полупроводник имеет конечную длину L в направлении нормали к границе раздела диэлектрик/полупроводник (z) и однородно легирован донорной примесью с концентрацией N_d . Длина L полагается достаточно большой, чтобы квазинейтральная область и область пространственного заряда (ОПЗ) образовывались в условиях сильного обогащения. Расчет высокочастотных ВФХ проводили с помощью соотношений:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_d}, \quad C_d = \frac{\varepsilon_d \varepsilon_0 S}{d}$$

$$\varphi = \varphi_s + \frac{Q_{sc}}{C_d}, \quad Q_{sc} = \int_0^L (N_d - n(z)) dz,$$

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{d\varphi_s},$$

где C_{sc} – дифференциальная емкость области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника, C_d – емкость диэлектрика, ε_d и ε_0 – диэлектрические проницаемости диэлектрического слоя и вакуума, соответственно, S – площадь металлического электрода, d – толщина диэлектрического слоя, φ_s – потенциал на границе раздела диэлектрик/полупроводник, Q_{sc} – суммарный заряд в ОПЗ полупроводника, $n(z)$ – зависимость полной плотности электронов в образце от координаты z .

В области обогащающих потенциалов зависимость величины суммарного заряда в ОПЗ полупроводника от потенциала на границе диэлектрик/полупроводник рассчитывалась на основе самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона с учетом квантования энергии электронов в ОПЗ, непараболичности за-

кона дисперсии и статистики Ферми-Дирка [А4]. Данная методика расчета, как показано в работе [А4], позволяет избежать ошибки в вычислении плотности поверхностных состояний методом Термана в МОП-структурах на основе InAs с тонкими диэлектрическими слоями.

В области обедняющих потенциалов использовался стандартный метод расчета ВФХ в рамках диффузионно-дрейфовой модели. В уравнении Пуассона в этом случае учитывались также неосновные носители заряда (дырки). Квантование поперечного движения дырок не учитывалось.

Для расчета спектра поверхностных состояний использовался метод высокочастотных ВФХ (метод Термана), суть которого заключается в сравнении наклонов экспериментальных и теоретической высокочастотных ВФХ [114]. Высокочастотный случай реализуется, когда период переменного тестирующего сигнала существенно меньше, чем время жизни неосновных носителей и время перезарядки интерфейсных состояний. Интерфейсные состояния, в этом случае, не дают вклад в дифференциальную емкость структуры, а лишь растягивают ВФХ вдоль оси напряжения. Таким образом, плотность интерфейсных состояний (D_{it}) может быть определена по сдвигу экспериментальной кривой ВФХ относительно теоретической. Полагая, что все зарядовые центры локализованы вблизи границы раздела, как со стороны полупроводника, так и со стороны диэлектрика, спектр плотности поверхностных состояний определялся с помощью выражения:

$$D_{it}(\varphi_s) = \frac{C_d}{qS} \frac{d\Delta V(C)}{d\varphi_s},$$

где $\Delta V(C)$ – разность напряжений между теоретической и экспериментальной кривой ВФХ при заданном значении емкости.

§ 2.5. Квантово-химические расчеты совместной адсорбции атомов кислорода и фтора на нереконструированную – (1x1) поверхность InAs(111)A⁵

Расчет атомной и электронной структуры нереконструированной поверхности InAs(111)A проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) [115, 116], реализованным программным комплексом VASP [117, 118], как со стандартным обобщенным градиентным приближением (GGA) для обменно-корреляционного функционала [119], так и с использованием метода гибридных функционалов в виде HSE06 [120,121]. Отметим, что в методе гибридных функционалов обменно-корреляционный член представляется в виде:

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} E_x^{sr}(\mu) + \frac{3}{4} E_x^{GGA,sr}(\mu) + E_x^{GGA,lr}(\mu) + E_c^{GGA}(\mu),$$

где $E_x^{sr}(\mu)$ и $E_x^{GGA,sr}(\mu)$ – короткодействующие части обменного члена в приближении Хартри-Фока и стандартного обобщенного градиентного приближения, $E_x^{GGA,lr}(\mu)$ – дальнедействующая часть обменного члена в GGA приближении и $E_c^{GGA}(\mu)$ – стандартный корреляционный член в GGA приближении, а μ – размерный параметр, отвечающий за вклады в обменно-корреляционное взаимодействие короткодействующих и дальнедействующих членов. В HSE06 подходе параметр μ полагается равным 0.2 \AA^{-1} .

Нереконструированная поверхность InAs(111)A-(1x1) моделировалась восьмислойными пленками, разделенными промежутками вакуума не менее $\sim 10 \text{ \AA}$. Поверхность, оканчивающаяся мышьяком, насыщалась атомами водорода (один атом водорода на атом мышьяка) с дробным зарядом в 0.75 электрона, и, таким образом, одна из поверхностей пленки имела объемоподобный вид. В направлении [111] структура InAs представляет собой чередование атомных слоев, состоящих из катионов и анионов. Два слоя индия и мышьяка со стороны пленки, насыщенной водородом, фиксировались при объемных значениях, тогда как атомы остальных

⁵ Расчеты проводились сотрудниками Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) д.ф.-м.н. Кульковой С.Е. и к.ф.-м.н. Бакулиным А.В.

слоев смещались в трех направлениях при оптимизации структур. Релаксация атомных положений проводилась до достижения сил на атомах ~ 0.01 эВ/Å с использованием динамики Ньютона. Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проводилось с использованием сетки k -точек ($7 \times 7 \times 1$), полученной по схеме Монхорста-Пака [122]. Отметим, что теоретический параметр решетки InAs (6.202 Å), полученный в PAW-GGA приближении, несколько больше, чем экспериментальное значение (6.050 Å).

Энергия связи адатомов кислорода (O) и фтора (F) с полупроводниковой подложкой рассчитывалась по формуле:

$$E_b = - [E((O/F)/\text{InAs}) - E(\text{InAs}) - E(O/F)],$$

где $E((O/F)/\text{InAs})$ и $E(\text{InAs})$ полные энергии системы с адсорбированным кислородом (или фтором) и чистой InAs(111)A-(1×1) поверхности, соответственно, а $E(O/F)$ – энергия атома кислорода или фтора.

Использование гибридного HSE06 функционала увеличивает ширину запрещенной зоны полупроводника, что принципиально при рассмотрении поведения состояний вблизи края запрещенной зоны для узкозонного InAs при адсорбции [123].

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ InAs В НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТАУНСЕНДОВСКОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ (ТГП)

Анализ литературных данных, проведенный в главе 1, показывает, что пассивация поверхности InAs фторсодержащими анодными оксидными слоями, выращенными электролитическим способом, позволяет формировать границу раздела SiO_2/InAs с плотностью состояний $\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ при 77К. Данный способ пассивации подразумевает использование сложносоставных электролитов, различающихся для полупроводников различного состава. Кроме того, электролитический метод окисления требует разработки отдельного процесса отмывки окисленной поверхности от остатков электролита, исключающего растворение или нарушение однородности выращенного оксидного слоя по площади.

Более универсальным методом пассивации поверхности полупроводника модифицированными анодными слоями является сухое окисление в кислородсодержащей плазме. Такой способ позволяет использовать одну и ту же газовую среду для окисления различных полупроводников A_3B_5 , а использование вакуумной камеры и особо чистых газов-реагентов позволяет обеспечить проведение процесса в более чистых.

Основным требованием при использовании плазмохимических процессов для окисления InAs (A_3B_5) является создание условий, исключающих образование дефектов в приповерхностной области полупроводника при контролируемом росте тонких (<20 нм) оксидных слоев. Это достигается за счет использования «мягких» режимов окисления (таунсендовский или тлеющий разряд), при которых ионы плазмы вблизи анода имеют низкую энергию менее 5 эВ.

С целью разработки процесса пассивации поверхности InAs фторсодержащими оксидными слоями при сухом анодировании было проведено исследование особенностей горения фторсодержащей кислородной таунсендовской газоразрядной плазмы и окисления InAs в ней.

§ 3.1. Конструкция установки

Разработанная в рамках данной работы установка⁶ представлена на рисунке 3.1. Установка включает в себя перчаточный бокс, вакуумную камеру, систему из турбомолекулярного и форвакуумного насосов, позволяющих производить откачку до давлений 10^{-2} - 10^{-3} торр, а также систему напуска газов фирмы Bronkhorst для подачи в камеру газов-реагентов (Ar , O_2 , CF_4). Для контроля давления использовались деформационный газоразрядный вакуумметр ВДГ-1 или вакуумметр Inficon PSG500.



Рисунок 3.1. Внешний вид установки окисления в ТПП.

Основным элементом камеры является разрядная ячейка, располагающаяся на съемном фланце (рис. 3.2). Съемный фланец, в свою очередь, находится внутри перчаточного бокса, что позволяет производить предварительную химическую обработку образцов и загрузку их в камеру в инертной атмосфере.

Разрядная ячейка состоит из анода, которым служит окисляемый полупроводник, и катода, в качестве которого используется слой оксида индия-олова $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.1}$ (indium tin oxide, ИТО) толщиной 120 нм. Слой ИТО наносился

⁶ Проектировка и сборка камеры была проведена студентом НГУ Кохановским А.Ю.

методом катодного распыления на прозрачную полированную лейкосапфировую подложку. Сформированный таким способом прозрачный в видимом диапазоне катод обеспечивает визуальный контроль латеральной однородности горения разряда (роста оксидного слоя) с помощью CCD-камеры (Chiper CPT-8260) через прозрачное окно вакуумной камеры. Расстояние между катодом и анодом задается лейкосапфировым кольцом с заданной толщиной и диаметром отверстия. Данное кольцо имеет специальные пазы для подачи газовой смеси в межэлектродное пространство (рисунок 3.2).

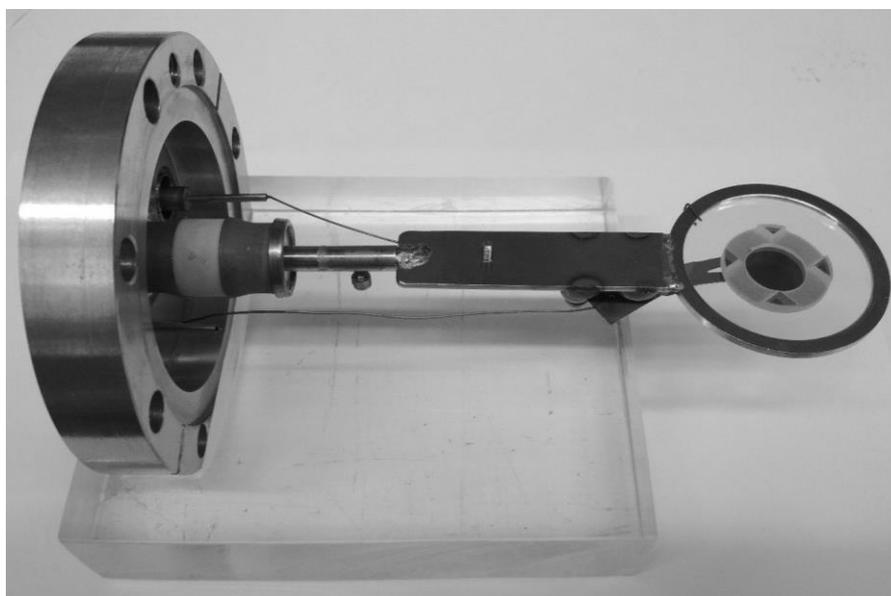


Рисунок 3.2. Внешний вид разрядной ячейки со стороны катода Al_2O_3/ITO с лейкосапфировым проставочным кольцом и закрепленной подложкой $InAs$ диаметром 25 мм.

В качестве газов-реагентов использовать особо чистые кислород марки ТУ 2114-001-05798345-2007 и четырехфтористый углерод марки ТУ 6-09-3219-84, газом-носителем служил особо чистый аргон марки ТУ 2114-002-05758954-2007.

Принципиальная схема разработанной газоразрядной ячейки для сухого окисления $InAs$ в плазме представлена на рис. 3.3. Напряжение между катодом и анодом задавалось источником ТВ-2. Ток в цепи рассчитывался согласно закону Ома по падению напряжения на последовательно подключенном балластном сопротивлении (14.5 МОм), которое также ограничивало максимальный ток.

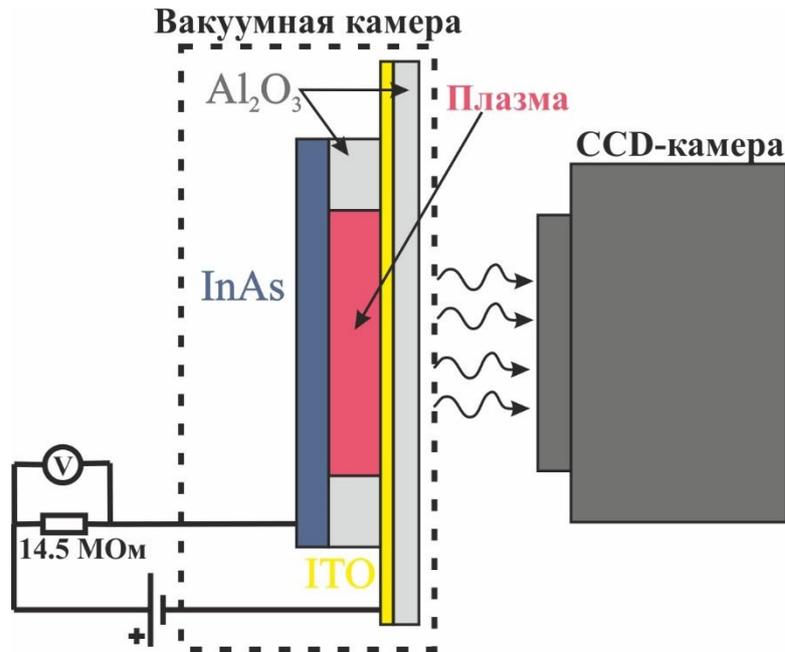


Рисунок 3.3. Принципиальная схема ячейки для анодного окисления InAs в газоразрядной плазме с визуальным контролем газоразрядного промежутка.

§ 3.2. Изучение процесса окисления InAs в газоразрядной плазме

3.2.1. Кривые Пашена и однородность горения плазмы

Для определения основных параметров окисления - давление газовой смеси (p) и напряжение на разрядном промежутке (U) - были изучены зависимости напряжения зажигания (пробоя) от параметра $p \cdot d$ (кривые Пашена) при фиксированном межэлектродном промежутке (d).

На рисунке 3.4 представлены экспериментальные кривые Пашена, полученные для межэлектродного промежутка $d=0.3$ мм, для чистого аргона (1), смеси аргона и кислорода в соотношении 4:1 (2) и трехкомпонентной смеси $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{CF}_4$ в соотношении 3:1:1 (3). Видно, что все кривые имеют одинаковое поведение при изменении давления. При этом кривые для смеси аргона с кислородом (2) и 3-х компонентной смеси со фтором (3) практически не различаются. По сравнению с кривой для чистого аргона (1) добавление O_2 и CF_4 приводит к существенному увеличению напряжения пробоя при одинаковом значении $p \cdot d$. При этом минимум кривых сдвигается в сторону меньших значений $p \cdot d$ (0.2-0.3 торр·см). Отметим, что

полученные кривые Пашена для чистого аргона хорошо коррелируют с данными, представленными в работах [124, 125].

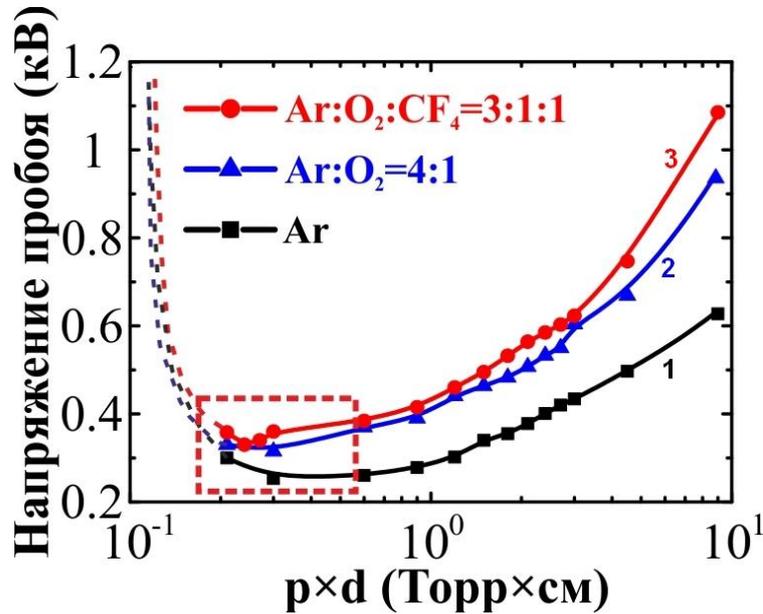


Рисунок 3.4. Кривые Пашена для чистого аргона (1), аргона с кислородом в соотношении 4:1 (2) и смеси Ar:O₂:CF₄ в соотношении 3:1:1 (3).

Для определения режима однородного горения разряда проводился визуальный контроль горения плазмы в момент зажигания разряда. На рисунок 3.5. приведены фотографии газоразрядного промежутка при различных давлениях (от 1 до 30 торр) для чистого аргона и смеси аргона с кислородом. Видно, что наиболее однородное горение наблюдается при минимальном давлении ~ 1 торр. Подобная закономерность наблюдается также для фторсодержащей смеси, изображение горения плазмы которой при $p=1$ торр показано на рисунок 3.6.

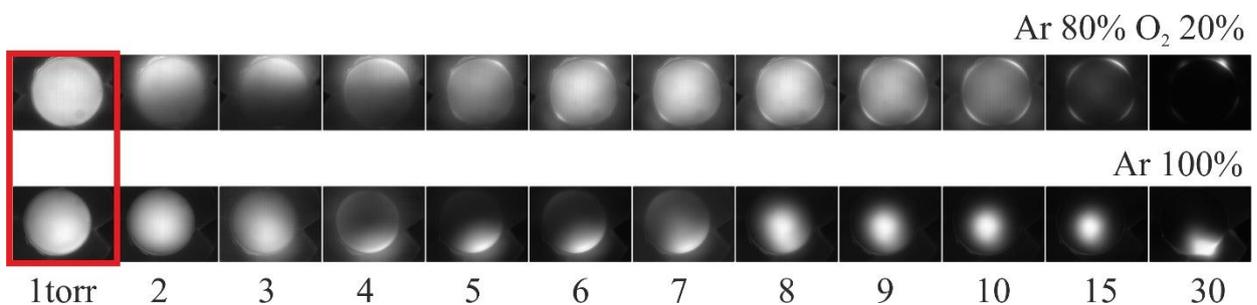


Рисунок 3.5. Изображения межэлектродного промежутка в момент зажигания разряда в Ar и смеси Ar:O₂=4:1 в зависимости от давления.

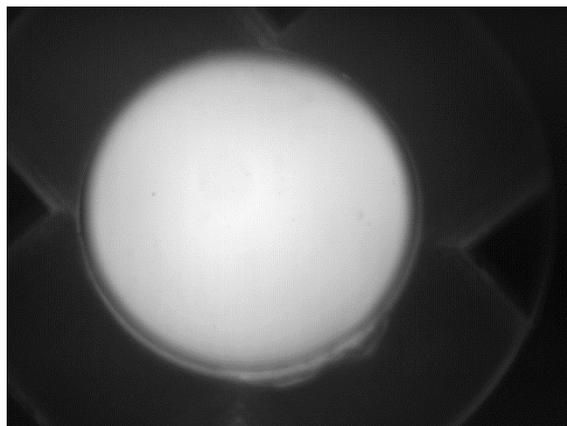


Рисунок 3.6. Изображение горения разряда в момент зажигания разряда для газовой смеси $Ar:O_2:CF_4=70:20:10$ при давлении 1 торр.

Таким образом, полученные данные показывают, что однородное горение разряда в газоразрядном промежутке, которое в свою очередь должно обеспечивать однородное по площади окисление поверхности образца, для всех изученных сред наблюдается в минимуме кривых Пашена ($p \cdot d=0.2-0.6$ торр·см).

Согласно теории газоразрядной плазмы, минимум на кривых Пашена соответствует наименьшим значениям отношения электрического поля (E) к плотности газа (n) E/n и энергии ионов (обычно несколько эВ для таунсендовского разряда) [126]. При этом в минимуме длина свободного пробега ионов становится сравнимой с латеральными размерами области горения плазмы, что объясняет однородное горение разряда.

На основании полученных результатов для окисления поверхности InAs в дальнейшем использовались давления вблизи минимума кривых Пашена: выделенная красной пунктирной линией область на рисунке 3.4.

3.2.2. Вольт-амперные характеристики газового разряда

Для выбора режима горения плазмы в области однородного горения (рисунок 3.4, выделенная область) были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) разряда во фторсодержащей смеси газов, $Ar:O_2:CF_4=70:20:10$ при различном давлении (рисунок 3.7).

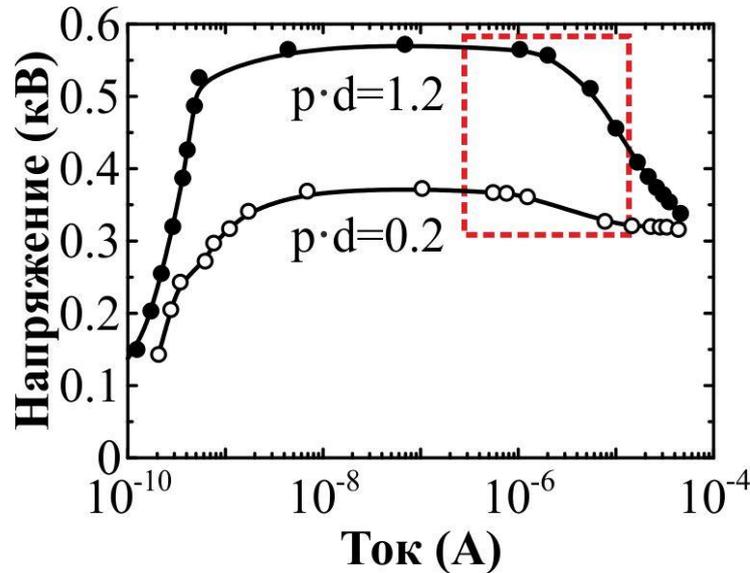


Рисунок 3.7. Вольт-амперная характеристика разряда для газовой смеси $Ar:O_2:CF_4=70:20:10$ при параметре $p \cdot d$ равном 0.2 и 1.2.

Сравнение полученные ВАХ разряда с литературными данными [127] показывает, что для фторсодержащей окислительной среды, не зависимо от величины давления, при токах $<10^{-6}$ А наблюдается таунсендовский режим горения разряда, а при больших токах – режим поднормального тлеющего разряда. Отметим, что использование большого балластного сопротивления (14.5 МОм) позволяет стабилизировать разряд в неустойчивой переходной области между режимами таунсендовского и тлеющего разрядов.

Между тем, для окисления при $p \cdot d=0.2-0.3$ торр·см также может быть использован режим поднормального или нормального тлеющего разрядов, поскольку напряжение на газоразрядном промежутке (поле вблизи анода) в этих случаях (рисунок 3.7) слабо отличается от режима таунсендовского разряда.

Согласно литературным данным [128, 129], в используемой среде Ar , O_2 и CF_4 основными электроактивными частицами являются анионы O_x^- ($x=1-3$) и F^- , а также электроны. Оценка средней энергии этих ионов в плазме ($\langle \varepsilon_i \rangle$) для используемых режимов (область вблизи минимума кривых Пашена на рисунке 3.4, напряжение на газоразрядном промежутке ~ 300 В) показывает, что для ионов F^- она составляет ≈ 1.1 эВ, а для ионов O^- и $O_2^- \approx 1.2$ эВ и ≈ 0.7 эВ, соответственно. Для оценок использовалась следующая формула [130]:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\left(1 + \frac{M_i}{M}\right)}{2\left(\frac{M_i}{M}\right)^{1/2}} eE \langle \lambda \rangle, \quad \langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2\pi D^2 p}},$$

где M_i – масса дрейфующего иона, M – масса ионов газа, в котором происходит дрейф, e – заряд электрона, E – электрическое поле в газоразрядном промежутке, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега, k – постоянная Больцмана, T – температура, p – давление, D – диаметр иона.

Кроме того, плотность быстрых нейтральных атомов (Ar), которые также могут вводить дефекты на поверхности InAs, экспоненциально уменьшается при приближении к аноду для таунсендовского и тлеющего разрядов [124]. Таким образом, полученные оценки показывают, что выбранный режим окисления должен обеспечивать бездефектное окисление поверхности полупроводника. На основании полученных результатов в дальнейшем при окислении InAs использовался диапазон токов от 10^{-6} до 10^{-5} А (рисунок 3.7, выделенная область).

Важно отметить, что в исследуемых диапазонах $p \cdot d$ и рабочих токах (рисунки 3.6 и 3.7, выделенные области) не наблюдалось заметных флуктуации тока, характерных для низкотоковых газовых разрядов между плоскопараллельными электродами [131]. Объяснить этот факт можно используя модель, предложенную в работе [126], в которой для условий данного эксперимента (ток 10^{-6} - 10^{-5} А, последовательное сопротивление 14.5 МОм) колебания могут быстро затухать, не нарушая при этом стабильность разряда.

§ 3.3. Влияние окисления на морфологию поверхности InAs(111)А

Для оценки влияния анодного окисления в ТГП на морфологию поверхности в работе методом АСМ было проведено исследование поверхности InAs до и после окисления. Показано, что при использовании оптимальных режимов окисления морфология поверхности InAs не изменяется при окислении в ТГП. Также не было замечено существенных изменений шероховатости на террасах, которая для большинства образцов составляла 0.2-0.5 нм (рисунок 3.8 а, б).

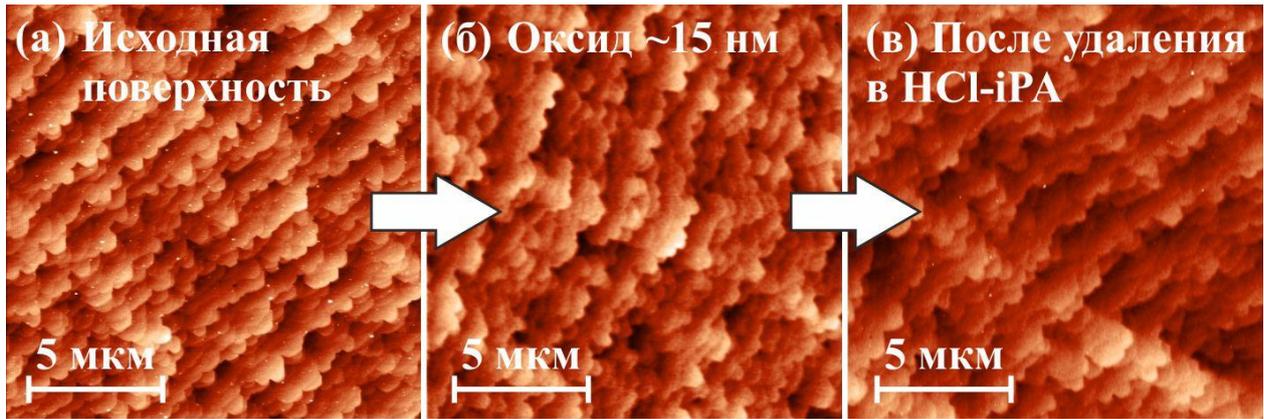


Рисунок 3.8. АСМ изображение поверхности InAs после химической подготовки (а), после окисления в таунсендовском разряде смеси $Ar:O_2=4:1$ (б) и удаления оксида в растворе HCl-iPA (в).

После удаления выращенного оксида в растворе HCl-iPA на поверхности также не обнаруживается существенных изменений морфологии по сравнению с исходной (рисунок 3.8 а, в), что позволяет многократно использовать образец для проведения экспериментов, а также косвенно говорит о хорошей гладкости границы раздела оксид/InAs.

§ 3.4. Латеральная однородность толщины и состава оксидных слоев

При изготовлении приборных структур методом планарной технологии необходимо обеспечить однородность электронных свойств границы раздела диэлектрик/InAs по площади, определяемых процессом пассивации поверхности полупроводника. В связи с этим при пассивации в газоразрядной плазме крайне важна латеральная однородность её горения, которая, кроме того, должна влиять на однородность толщины оксидных слоев.

При последовательном изучении однородности горения разряда (CCD-камера) и латеральной однородности толщины сформированных анодных слоев (метод сканирующей эллипсометрии) было установлено, что однородность толщины анодного слоя по площади окисляемой поверхности полностью определяется однородностью горения разряда.

На рисунок 3.9 приведено изображение горения разряда в процессе роста анодной пленки в ТГП при оптимальном режиме окисления и соотношении

Ar:O₂:CF₄=70:20:10 в течении 40 мин (а), а также распределение толщины сформированного оксида по площади, полученное методом сканирующей эллипсометрии (б). Видно, что полученный ПФАО имеет высокую латеральную однородность толщины, которая составляет ≈15 нм и хорошо коррелирует с однородностью горения разряда. Отметим, что наблюдаемый профиль распределения интенсивности горения разряда (рисунок 3.9, в, кривая 1) хорошо соответствует профилю для низкоточкового таунсендовского разряда, для которого характерен максимум интенсивности в центре области горения [132, 133]. Данный факт является дополнительным доказательством того, что анодное окисление InAs осуществляется в таунсендовском режиме.

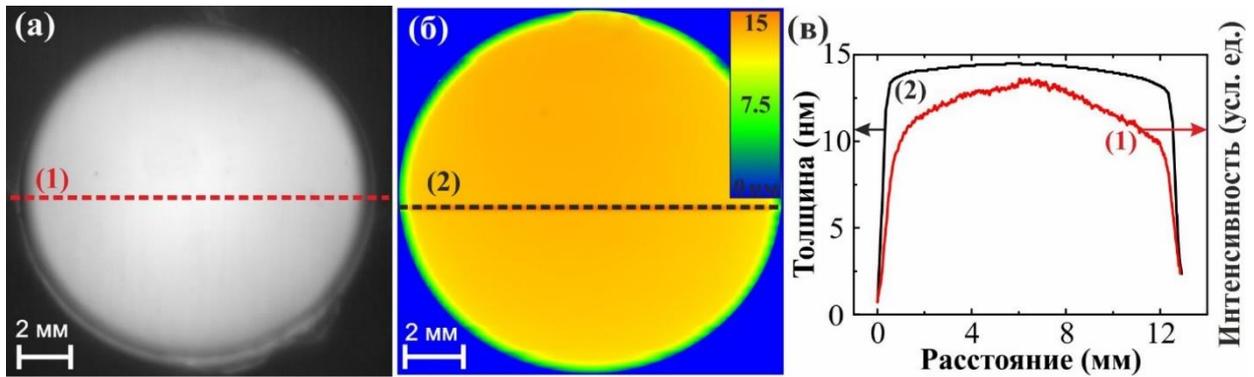


Рисунок 3.9. Изображение горения разряда, полученное CCD-камерой (а), полученное методом сканирующей эллипсометрии распределение толщины оксида, сформированного при соотношении Ar:O₂:CF₄=70:20:10, по площади (б), сравнение профиля интенсивности газоразрядной плазмы (1) и профиля распределения толщины оксида (2) (в).

Изучение методом сканирующей эллипсометрии однородности толщины анодного слоя по площади образцов с различной толщиной АО (от 5 до 15 нм), выращенных при оптимальных режимах окисления показал, что все пленки имеют однородную по толщине центральную область (~1 мм от края) с перепадом по толщине не превышающим 5% (рисунок 3.9, б).

Наблюдаемую однородность толщин оксидных слоев по площади можно объяснить высокой гладкостью поверхности электродов (на атомарном уровне для InAs анода) и оптимально подобранной длиной диффузии ионов плазмы, сравнимой с латеральными размерами активной области электродов [134].

Изучение распределения показателя преломления (n) по площади показало, что независимо от состава газовой смеси все сформированные анодные пленки демонстрируют его высокую однородность. Разброс показателя преломления во всех случаях не превышал 0.02-0.05, что косвенно указывает на высокую однородность состава формируемых пленок по площади. Характерное распределение n по площади для ПФАО, сформированного в газовой среде с добавлением 3% CF_4 , представлено на рисунке 3.10.

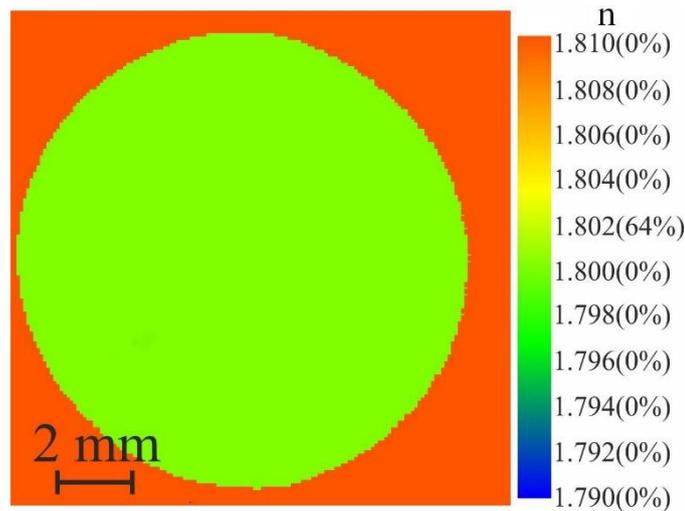


Рисунок 3.10. Распределение показателя преломления (n) по площади ПФАО толщиной ~6 нм, выращенного при соотношении $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{CF}_4=70:20:3$. В скобках указан процент площади сканируемой поверхности с данным показателем преломления.

Важно отметить, что абсолютное значение показателя преломления зависит от концентрации CF_4 в газовой среде (таблица 3.1).

Таблица 3.1. Зависимость показателя преломления анодных слоев, сформированных в ТПП, от концентрации CF_4 .

Концентрация CF_4	Показатель преломления
0-3%	1.8 ± 0.02
5-7%	1.85 ± 0.03
9-12%	1.9 ± 0.03
20%	2 ± 0.05

Видно, что с увеличением концентрации CF_4 с 0 до 20% показатель преломления увеличивается в среднем с 1.8 до 2, что свидетельствует о существенном изменении химического состава анодных слоев. Согласно данным работ [21, 45, 48],

изменение состава может быть связано с увеличением количества фтора в слоях и образованием оксифторидов и/или фторидов индия и мышьяка.

Однородность состава полученных пленок по площади изучалась методом РФЭС. На рисунке 3.11 представлены линии In4d(а), As3d(б), O1s(в) и F1s(г) в равноудаленных друг от друга на 6 мм точках поверхности анодного слоя толщиной ~5 нм, выращенного в ТПП при Ar:O₂:CF₄=70:20:10.

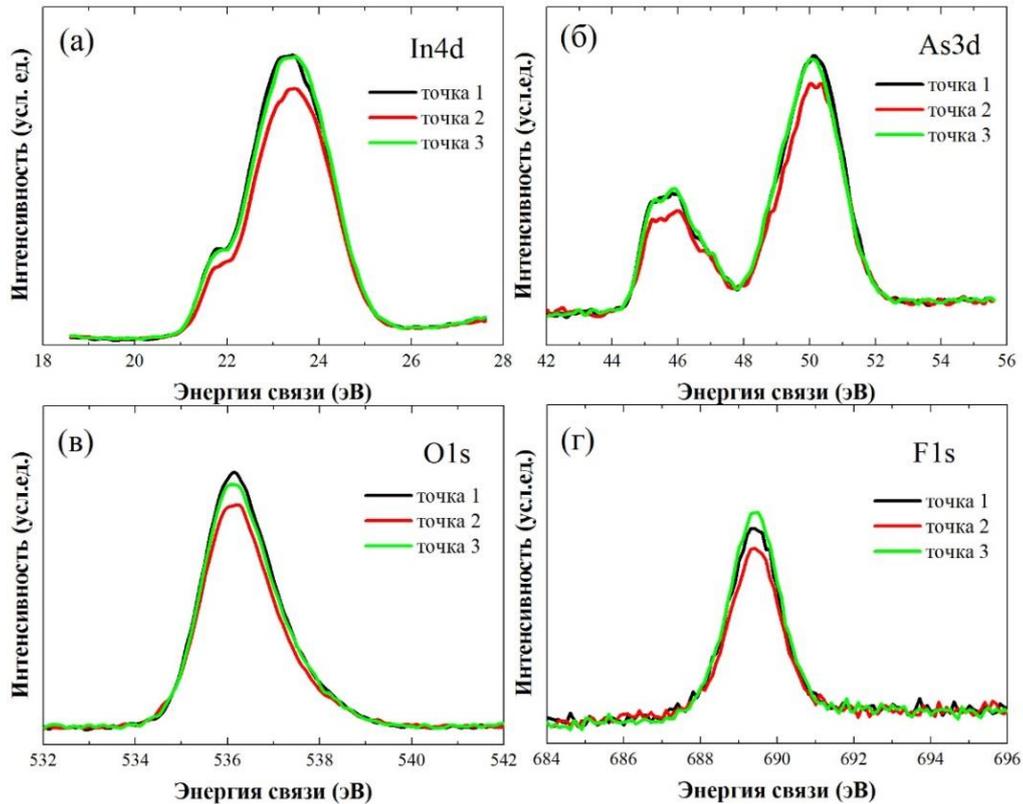


Рисунок 3.11. РФЭС-спектры линий In 4d (а), As 3d (б), O 1s (в) и F 1s (г) в различных точках поверхности ФАО толщиной ≈ 5 нм, выращенного в ТПП при Ar:O₂:CF₄=70:20:10.

Анализ полученных спектров показал, что для всех точек на поверхности данного ПФАО отношение интегральных интенсивностей окисленных компонент In 4d к As 3d (рисунок 3.10, а-б), а также линий O 1s к F 1s (рисунок 3.10, в-г) остаются неизменными. Данный результат в совокупности с данными сканирующей эллипсометрии доказывает высокую однородность анодных пленок по площади.

§ 3.5. Кинетические закономерности роста анодных оксидных слоев

Изучение кинетических зависимостей роста анодного оксида показало, что, независимо от состава газовой среды, толщина оксида в диапазоне 20-210 мин линейно зависит от времени окисления.

Мерой эффекта обработки в плазме принято считать плотность прошедшего заряда в цепи разрядной ячейки, рассчитываемой по формуле $Q = It/S$, где I – ток, t – время окисления, S – площадь окисляемой области. Зависимости толщины оксида от величины плотности электрического заряда для различных соотношений CF_4/O_2 в газовой среде приведены на рисунке 3.12.

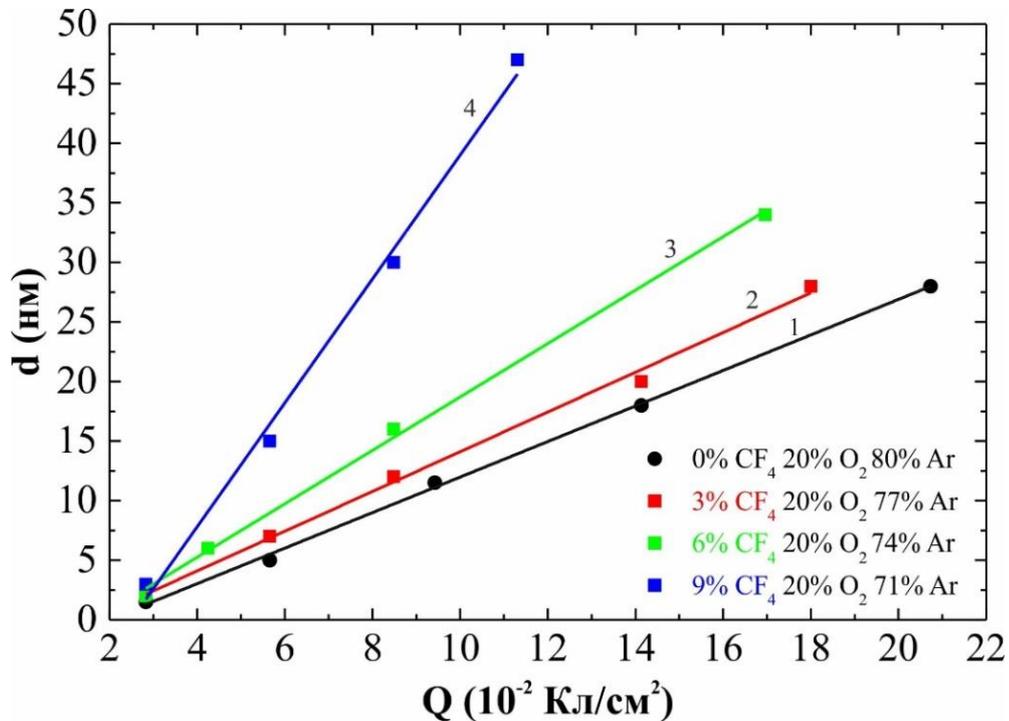


Рисунок 3.12. Зависимость толщины оксида от плотности прошедшего заряда (Q) в цепи разрядной ячейки для смесей газов кислород/аргон без (1) и с добавлением CF_4 в количестве 3% (2), 6% (3) и 9% (4).

Из рисунка видно, что увеличение количества CF_4 приводит к увеличению скорости роста анодной пленки, что выражается в увеличении наклона кривой. По сравнению с окислением в кислородной плазме $O_2:Ar=1:4$, при концентрации 9-10% CF_4 в газовой среде скорость роста увеличивается примерно в 3 раза.

§ 3.6. Основные результаты и выводы главы 3

В данной главе описаны разработанная конструкция установки и принципиальная схема ячейки для сухого анодного окисления поверхности InAs во фторсодержащей (Ar, O₂, CF₄) газоразрядной плазме при комнатной температуре. Приведены результаты изучения кривых Пашена и ВАХ разряда, на основе которых определены параметры процесса окисления InAs, обеспечивающие латеральную однородность горения разряда в таунсендовском режиме и низкую энергию (<2 эВ) ионов вблизи анода: давление газовой смеси при фиксированном межэлектродном зазоре и напряжение на разрядном промежутке при различных соотношениях CF₄/O₂ в аргоне.

Методами сканирующей эллипсометрии, РФЭС и АСМ показано, что при оптимальных режимах окисления обеспечивается высокая однородность толщины и состава тонких (5-20 нм) анодных слоев по площади без нарушения морфологии поверхности InAs. Представлены кинетические зависимости роста анодных пленок в зависимости от концентрации фторсодержащего реагента, позволяющие выращивать слои заданной толщины с точностью до 1-2 нм.

Предложенный способ анодного окисления за счет легкости подбора режимов и контроля процесса окисления для различных полупроводников является более универсальным и простым по сравнению с электролитическим анодным окислением, а за счет увеличения частоты процесса – более воспроизводимым. Данные преимущества плазменного метода окисления позволяют использовать его для окисления (пассивации) поверхности, в том числе боковых стенок меза-структур, различных полупроводников и полупроводниковых структур.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРА НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА АНОДНЫЙ ОКСИД/InAs(111)A

Для исследования механизма электронной пассивации при фторировании границы раздела анодный оксид/InAs в работе было изучено влияния количества фтора на плотность интерфейсных состояний, морфологию и химический состав данных границ раздела, сформированных окислением InAs различными способами. Электролитическое окисление проводилось в щелочном, водном (pH=11) и кислотном, безводном (pH=1.5, содержание воды менее 3%) электролитах; сухое окисление – в кислородной таунсендовской газоразрядной плазме (ТГП). В качестве фторирующего реагента при электролитическом окислении использовали NH_4F , при сухом окислении – CF_4 . Режимы окисления и состав окислительных сред при выращивании оксидов на поверхности InAs электролитическим окислением и сухим окислением в ТГП приведены в Главе 2 (§ 2.2) и Главе 3, соответственно.

§ 4.1. Электронные свойства границ раздела АО(ФАО)/InAs(111)A

Для изучения влияния количества фтора на спектр плотности интерфейсных состояний в работе был проведен анализ высокочастотных ВФХ Au/АО(ФАО)/InAs(111)A МОП-структур с использованием метода Термана [114]. Подробное описание методик измерения ВФХ и расчета D_{it} представлено в Главе 2 (§ 2.4). Диэлектрическая постоянная АО(ФАО), рассчитанная на основании сравнения данных ВРЭМ, экспериментальных и теоретических ВФХ МОП-структур со слоями толщиной (4-5 нм) [A4], во всех расчетах принималась равной 6.5.

На рисунке 4.1 (а) представлены характерные экспериментальные частотные ВФХ (C-V кривые) Au/АО/InAs(111)A МОП-структур с анодными слоями толщиной ~10 нм, выращенными электролитическим окислением InAs в кислотном электролите без NH_4F (1) и с 15 г/л NH_4F (2). Пунктирной линией показаны теоретические ВФХ, рассчитанные в предположении отсутствия интерфейсных состояний и

смещенные на соответствующие значения напряжения плоских зон (V_{FB}). Зависимости нормированной на частоту проводимости от напряжения (G/ω - V) для этих структур приведены на рисунке 4.1 (б).

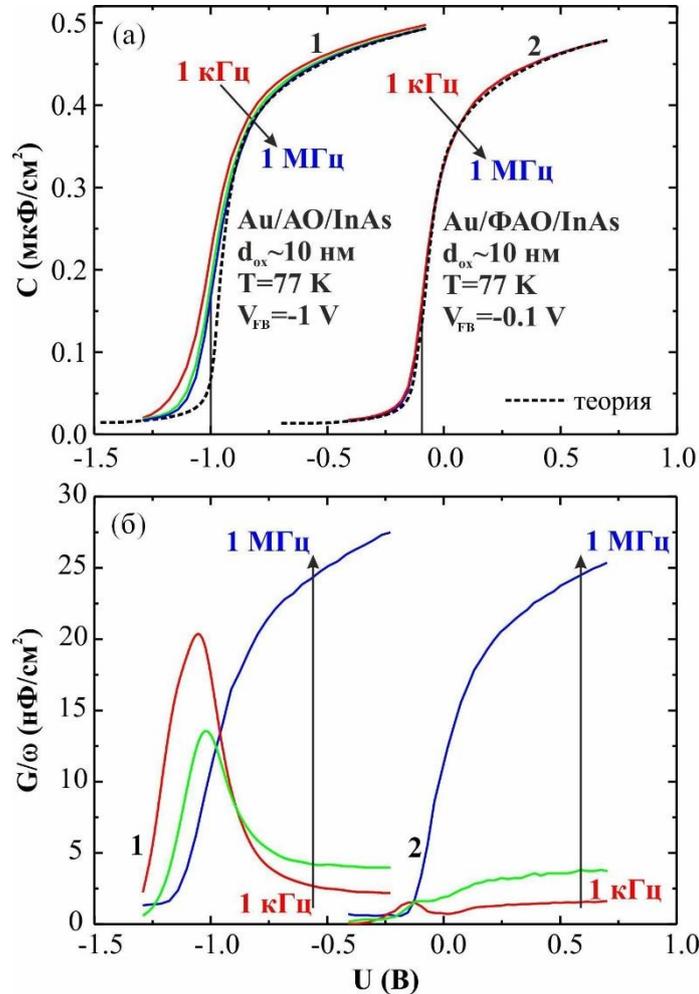


Рисунок 4.1. Экспериментальные частотные темновые C - V (а) и G/ω - V (б) зависимости $Au/AO/InAs$ МОП-структур при $T=77$ К с анодными слоями, сформированным в кислотном электролите без NH_4F (1) и с добавлением 15 г/л NH_4F (2) Пунктирной линией показана теоретическая высокочастотная ВФХ, рассчитанная при $D_{it}=0$.

ВФХ МОП-структур с АО без фтора (рисунок 4.1, а) демонстрируют значительный сдвиг вдоль оси напряжений ($V_{FB}=-1$ В) из-за наличия в оксиде положительного встроенного заряда с плотностью $\sim 4 \cdot 10^{12}$ см⁻². Для кривых наблюдается значительная частотная дисперсия в диапазоне частот 1-1000 кГц, связанная с наличием быстрых интерфейсных состояний, что также подтверждается наличием характерных пиков на зависимостях G/ω - V в области потенциалов, соответствующих истощению поверхности основными носителями (рисунок 4.1 б, кривые 1). Отме-

тим, что рост G/ω в режиме обогащения с увеличением частоты переменного сигнала, что особенно сильно проявляется при частоте 1 МГц, связан с влиянием индуктивности измерительных проводов. Компонента, связанная с индуктивностью, вычиталась из измеренной емкости. Для экспериментальной ВФХ Au/AO/InAs МОП-структур, измеренной на частоте 1 МГц, наблюдается значительное отклонение в диапазоне напряжений $-(0.8 \div 1.2)$ В от соответствующей идеальной высокочастотной кривой (рисунок 4.1 а, кривые 1). Это свидетельствует о большой плотности интерфейсных состояний на границе раздела AO/InAs.

Введение фтора в окислительную среду при формировании анодного оксида приводит к уменьшению встроенного заряда в МОП-структуре (до значений $\sim 10^{11}$ см⁻²), что выражается в уменьшении абсолютного значения V_{FB} . Это наглядно видно из рисунок 4.1 (а, кривые 2) для ФАО, выращенного при концентрации 15 г/л NH₄F. Более того, ВФХ демонстрируют полное отсутствие частотной дисперсии и хорошее соответствие с идеальной теоретической кривой, что, наряду с практически полным отсутствием пиков на зависимостях G/ω - V , свидетельствует о низкой величине D_{it} , (рисунок 4.1 б, кривые 2).

Для МОП-структур с анодными слоями, сформированными при сухом окислении InAs в газоразрядной плазме, наблюдается подобное влияние фтора на электронные свойства границы раздела плазменный анодный оксид (ПАО)/InAs: добавление CF₄ в состав газовой смеси (фторирование) приводит к резкому уменьшению встроенного заряда и D_{it} , что наглядно видно на рисунке 4.2 [А3, А7].

Отметим, что все экспериментальные ВФХ, представленные на рис. 4.1 и 4.2 имеют классический высокочастотный вид с выходом в режим инверсии, так как рассчитанный уровень легирования из значения минимальной емкости в инверсии полностью соответствует паспортным данным используемых эпитаксиальных слоев ($N_d = (3 \div 5) \cdot 10^{15}$ см⁻³). При данном легировании уровень Ферми лежит примерно на 10 мэВ ниже дна зоны проводимости. Поскольку величина напряжения начала сильной инверсии ($2\phi_b$) относительно V_{FB} для всех исследуемых МОП-структур при 77 К составляет ~ 0.4 В область модуляции емкости по напряжению

соответствует почти полной ширине запрещенной зоны InAs, составляющей величину 0.4094 эВ (77 К), что позволяет на основе метода Термана получить распределение D_{it} практически по всей ширине запрещенной зоны.

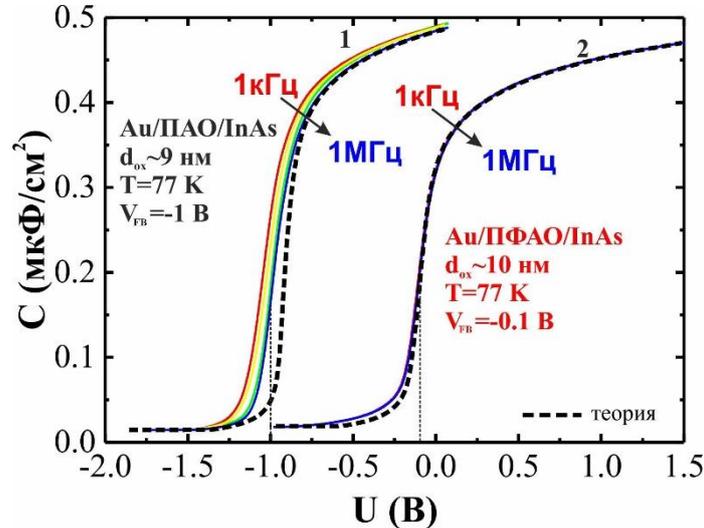


Рисунок 4.2. Экспериментальные частотные темновые ВФХ Au/ПАО/InAs МОП-структур при $T=77$ К с анодными слоями, выращенными в ТПП без CF_4 (1) и с 7% CF_4 (2). Пунктирной линией показана теоретическая высокочастотная ВФХ, рассчитанная при $D_{it}=0$.

Распределения D_{it} по энергии в запрещенной зоне (E_g) в исследованных Au/AO(FAO)/InAs МОП-структурах, полученное на основе анализа ВФХ на рисунке 4.1, представлены на рисунке 4.3. Видно, что для МОП-структур с анодными слоями без фтора плотность интерфейсных состояний слабо меняется по ширине запрещенной зоны и ее величина составляет $(4-5) \cdot 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ (рисунок 4.3 а, кривая 1). Введение NH_4F (15 г/л) в состав кислотного электролита приводит к снижению D_{it} на порядок и более по всей ширине E_g . Наибольшее уменьшение (до значений $(2-4) \cdot 10^{10}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$) наблюдается вблизи дна зоны проводимости (E_c), тогда как вблизи середины E_g и потолка валентной зоны (E_v) D_{it} составляет $\sim 10^{11}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ (рисунок 4.3 а, кривая 2).

Распределение D_{it} по энергии в запрещенной зоне InAs для границ раздела ПАО(ПФАО)/InAs (рисунок 4.3 б) подобно распределению, наблюдаемому для границ раздела АО(FAO)/InAs (рисунок 4.3 а).

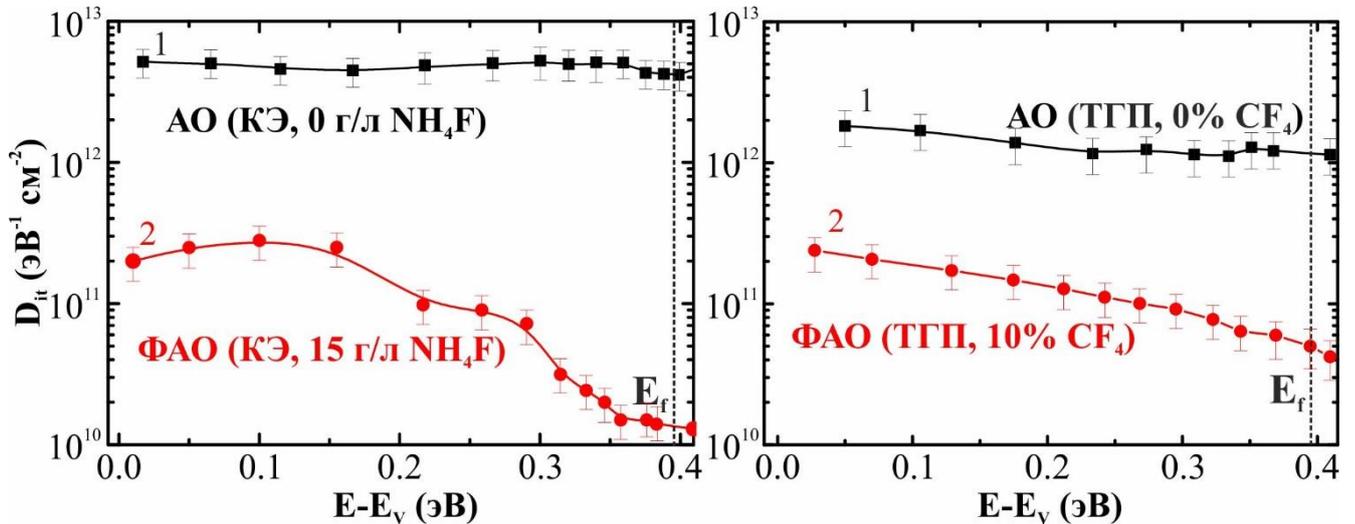


Рисунок 4.3. Спектры D_{it} (77 K) для МОП-структур с оксидными слоями, сформированными в кислотном электролите (а) без NH_4F (1) и с добавлением 15 г/л NH_4F (2), а также в ТГП (б) без CF_4 (1) и с добавлением 10% CF_4 (2).

Сухое окисление InAs в кислородной ТГП формирует границу раздела с высокой $D_{it} \sim 10^{12} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$, которая незначительно изменяется по ширине запрещенной зоны (рисунок 4.3 б, кривая 1). Введение CF_4 (10%) в состав газовой смеси при формировании границы раздела ПФАО/InAs приводит к уменьшению D_{it} по всей ширине E_g на порядок и более, причем наименьшая величина $\sim 4 \cdot 10^{10} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$ также наблюдается вблизи дна E_c (рисунок 4.3 б, кривая 2).

На рисунке 4.4 приведены зависимости величины плотности состояний вблизи уровня Ферми для МОП-структур от концентрации NH_4F в кислотном электролите (1) и CF_4 в таунсендовской газоразрядной плазме (2), соответственно. Из концентрационных зависимостей видно, что существует минимальная оптимальная концентрация фторирующего реагента, при котором происходит резкое уменьшение D_{it} с $(1-4) \cdot 10^{12} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$ до $(6-7) \cdot 10^{10} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$. Для электролитического окисления в кислотном электролите она равна 0.1 г/л NH_4F , для сухого окисления в ТГП - 3% CF_4 . При дальнейшем увеличении количества фторирующего реагента величина D_{it} уменьшается ещё в 2-3 раза до значений $2 \cdot 10^{10} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$ и $4 \cdot 10^{10} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-2}$ при 15 г/л NH_4F и (10-20)% CF_4 , соответственно.

Важно отметить, что полученные концентрационные зависимости справедливы для МОП-структур на основе InAs с анодными слоями различной толщины (4-20 нм), сформированными как электролитическим, так и плазменным методом.

Для примера, на рис. 4.5 продемонстрированы ВФХ (кружки) Au/ПФАО/InAs МОП-структур с анодными слоями толщиной 4.4, 8.5 и 12 нм, выращенных в ТГП при оптимальных концентрациях CF_4 (5-15%), а также теоретические ВФХ, смещенные на соответствующие значения V_{FB} (сплошные линии). Видно, что для всех представленных толщин ПФАО наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и теоретических ВФХ.

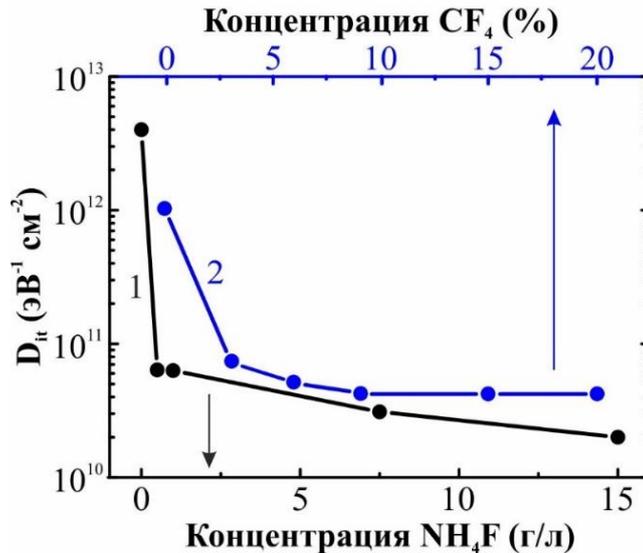


Рисунок 4.4. Концентрационные зависимости D_{it} (77 К) вблизи уровня Ферми в Au/AO(ФАО)/InAs(111)А МОП-структурах с анодными слоями, выращенными электролитическим окислением в кислотном электролите (1) и ТГП (2).

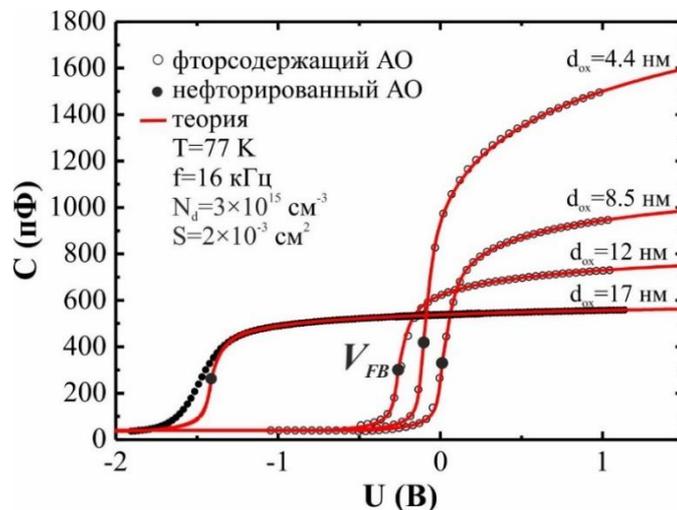


Рисунок 4.5. Экспериментальные высокочастотные ВФХ Au/ПАО/InAs (заполненные кружки) и Au/ПФАО/InAs (пустые кружки) МОП, а также теоретические ВФХ (красные линии), рассчитанные в предположении отсутствия интерфейсных состояний и сдвинутые на соответствующие значения V_{FB} вдоль оси напряжений.

При этом для нефторированных анодных слоев в том же диапазоне толщин всегда наблюдается существенное отклонение наклонов высокочастотных экспериментальных и теоретических ВФХ в области потенциалов, соответствующих истощению поверхности основными носителями. На рисунке 4.5 это показано для ВФХ МОП-структур с ПАО толщиной 17 нм.

§ 4.2. Структурно-морфологические особенности границ раздела АО(ФАО)/InAs(111)A

Изучение морфологии границы раздела АО(ФАО)/InAs методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рисунок 4.6 а-г, столбец слева) показало, что, независимо от способа окисления и состава электролита, между кристаллической поверхностью InAs и аморфной оксидной пленкой наблюдается упорядоченный переходной слой (ПС).

Анализ латерально-усредненной оптической плотности показал, что межплоскостные расстояния для плоскостей (111) в переходных слоях отличаются от соответствующих расстояний в объеме InAs (3.5 \AA) [135] и зависят от количества фтора в окислительной среде для обоих методов (рисунок 4.6 а-г, столбец справа).

Изменение межплоскостных расстояний по толщине ПС, расположенного между кристаллическим InAs и аморфным оксидным слоем, с увеличением соотношения фтор/кислород в окислительных средах (слоях) показано на рисунке 4.6 (д, е). Из рисунка видно, что для АО без фтора межплоскостные расстояния в ПС значительно меньше, чем в объеме, а ширина ПС составляет около 2-3 монослоев, не зависимо от условий окисления (рисунок 4.6 д-е, кривые 1). Введение фторсодержащих реагентов с минимальной концентрацией (0.1-0.5 г/л NH_4F или 3-7% CF_4), обеспечивающей формирование границ раздела ФАО(ПФАО)/InAs с низкой плотностью D_{it} (рисунок 4.4), приводит к увеличению всех межплоскостных расстояний в ПС до значений близких к объему InAs(111)A с учетом точности измерений $\pm 0.1 \text{ \AA}$ (рисунок 4.6 д-е, кривые 2). Дальнейшее увеличение концентрации фторирующего реагента приводит к увеличению лишь первого межплоскостного

расстояния вблизи объема InAs, в то время как остальные межплоскостные расстояния всегда остаются близки к объемным значениям в InAs (рисунок 4.6 д-е, кривые 3-4). Более того, фторирование увеличивает ширину переходного слоя до 4-5 монослоев, по сравнению с шириной переходного слоя на границе раздела АО/InAs без фтора (2-3 монослоя).

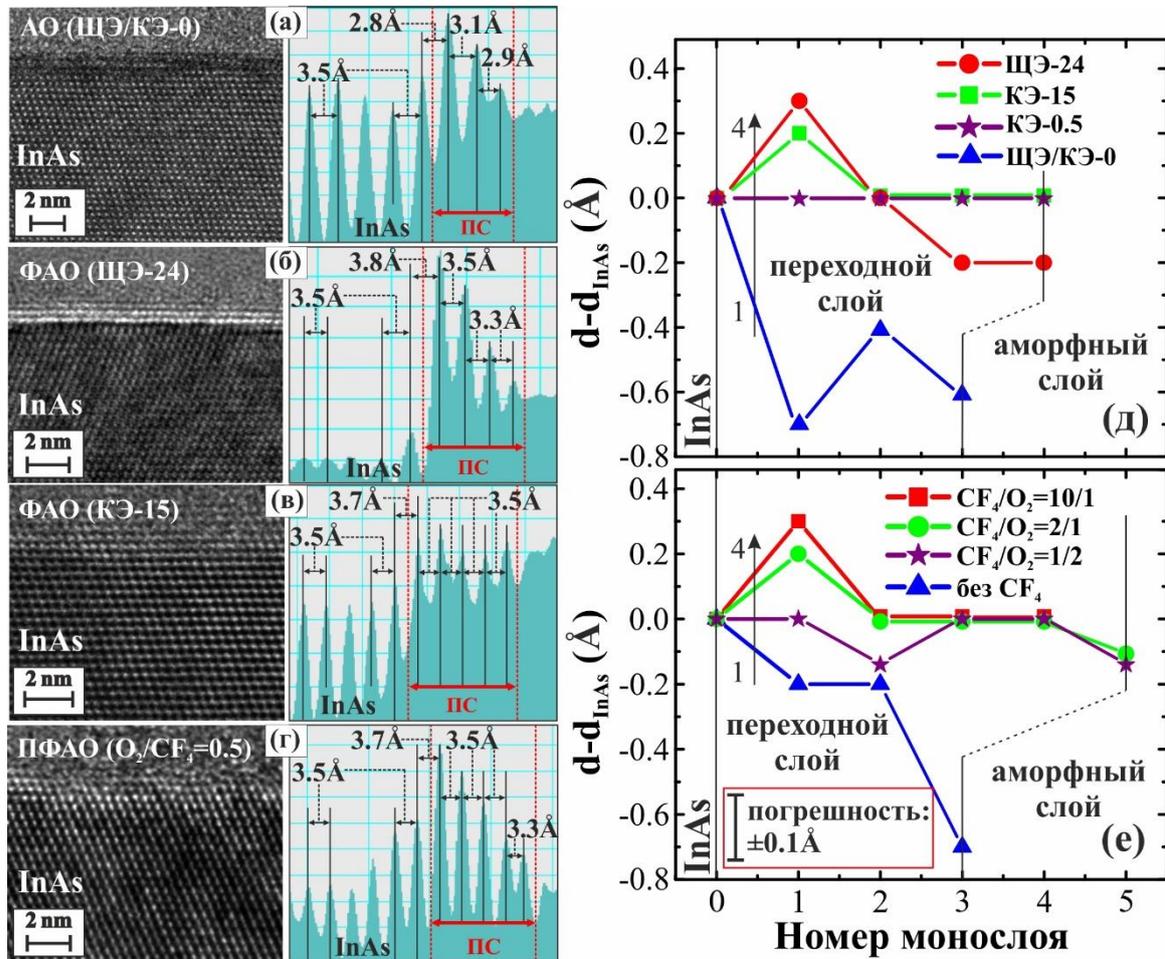


Рисунок 4.6. ВРЭМ-изображения поперечного среза (левая панель) и соответствующие латерально усредненные гистограммы оптической плотности границ раздела АО(ФАО)/InAs(111)A, сформированных в щелочном (а, б), кислотном (в) электролитах с концентрациями NH_4F 0, 24 и 15 г/л NH_4F , соответственно, а также в ТГП с соотношением $O_2/CF_4=0.5$ (г). Изменение межплоскостных расстояний в переходном слое на границе раздела АО(ФАО)/InAs(111)A, сформированных в щелочном (кривые 1,4) и кислотном (кривые 2,3) электролитах с различным содержанием NH_4F (д), а также в ТГП с различным соотношением O_2/CF_4 (е).

Отметим, что данные ВРЭМ также показывают, что граница раздела, полученная при электролитическом окислении в щелочном электролите, имеет меньшую шероховатость, чем граница раздела, сформированная в кислотном электролите с высоким содержанием NH_4F или при сухом окислении в ТГП.

§ 4.3. Химический состав анодных слоев и границы раздела АО(ФАО)/InAs

Для изучения влияния количества фтора на изменение состава анодных слоев и границы раздела АО/InAs проводился анализ РФЭ-спектров линий In 4d, As 3d, O 1s, F 1s при послойном травлении ионами аргона оксидных пленок толщиной 5-15 нм, выращенных в окислительных средах с различной концентрацией фторсодержащего реагента. В работе исследовался состав слоев без фтора, которые формируют границу раздела АО(ПАО)/InAs с $D_{it} \sim 10^{12} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ (77 К) и состав ФАО(ПФАО) слоев, обеспечивающих на границе раздела с InAs минимальные значения $D_{it} = (2-5) \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ (77 К) при различных концентрациях фторирующего реагента.

4.3.1. Состав слоев, выращенных в щелочном электролите

На рисунке 4.7 представлено изменение РФЭ-спектров линий In 4d, As 3d, O 1s и F 1s при послойном ионном травлении анодного слоя, выращенного на поверхности InAs(111)А в щелочном электролите с концентрацией NH_4F 24 г/л, который формирует границу раздела с $D_{it} \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ [22].

На исходной поверхности ФАО присутствуют линии с энергиями связей $E_b(\text{In } 4d) = 18.85 \text{ эВ}$ и $E_b(\text{As } 3d) = 44.85 \text{ эВ}$ (рисунок 4.7 а-б, $t=0$ мин.), которые соответствуют оксиду индия (In_2O_3) и оксидам мышьяка (As_2O_3 , As_2O_5) [136]. Наличие в оксиде мышьяка со степенями окисления 3+ и 5+ подтверждается ассиметричной формой окисленной компоненты линии As 3d, имеющей полную ширину на полувысоте 2.05 эВ. Для исходной поверхности ФАО в спектрах In 4d и As 3d (рисунок 4.7 а, б) отсутствуют объемные компоненты линий InAs, поскольку толщина анодного слоя составляет порядка 15 нм, что значительно превышает среднюю длину свободного пробега фотоэмиссионных электронов с соответствующих уровней (~ 2.5 нм). На исходной поверхности ФАО количество кислорода значительно превышает количество фтора (рисунок 4.7 в-г, $t=0$ мин.). Можно также отметить присутствие углерода (~ 0.5 монослоя), который не детектируется уже после 1 минуты

травления ионами аргона. После ионного травления ФАО в течении 6 минут в линиях In 4d и As 3d наблюдается появление объемных компонент полупроводника. При этом также происходит уменьшение интегральной интенсивности линии O 1s, тогда как интегральная интенсивность линии F 1s наоборот увеличивается. После 7 минуты травления наряду с линией O 1s наблюдается уменьшение интегральных интенсивности линий F 1s. После 10 минут травления в спектрах присутствуют только соответствующие объему InAs компоненты линий In 4d ($E_b=17.65$ эВ) и As 3d ($E_b=41.1$ эВ).

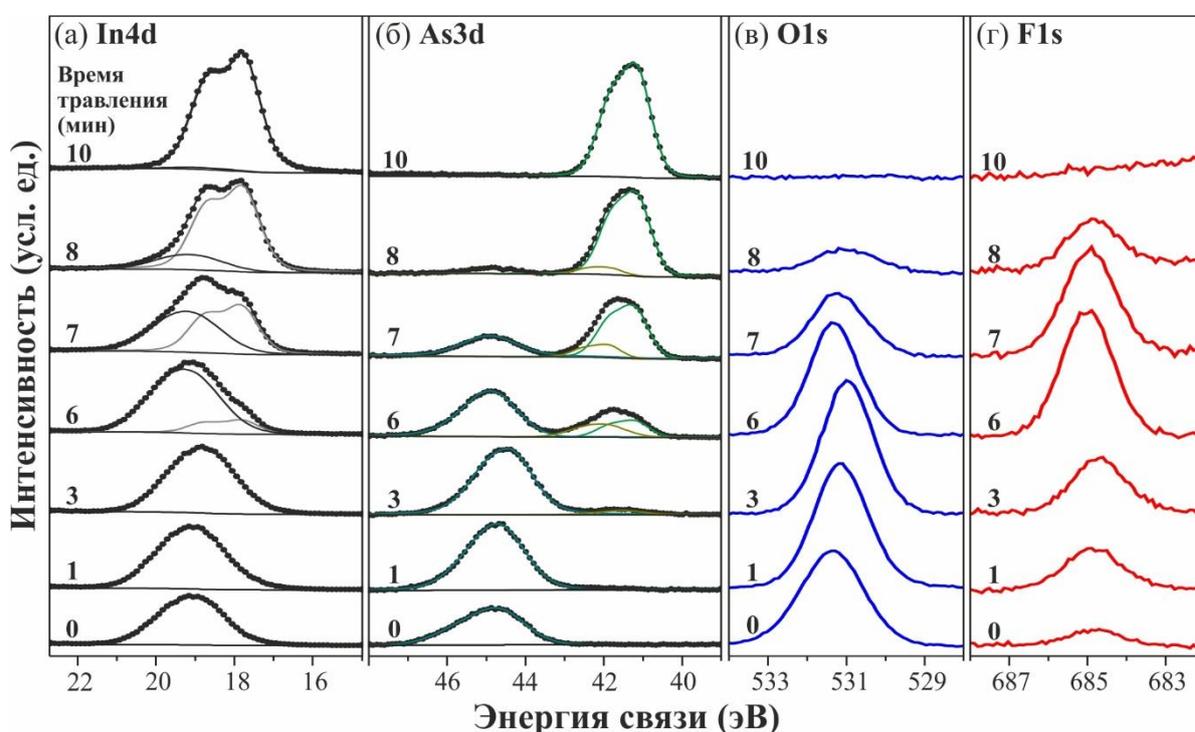


Рисунок 4.7. РФЭ-спектры линий In 4d (а) As 3d (б), O 1s (в) и F 1s (г) на исходной поверхности ФАО, выращенного в щелочном электролите с концентрацией NH_4F 24 г/л ($t=0$ минут), а также после послойного травления ионами аргона в течении 1, 3, 4, 6, 8 и 10 минут.

Важно отметить, что после 6–7 минут травления линии In 4d и As 3d, соответствующие окисленным компонентам индия и мышьяка, смещаются в сторону больших значений энергии связи. При этом химический сдвиг окисленной компоненты линии мышьяка составляет 3.9 эВ, что превышает сдвиг данной компоненты в соединении As_2O_3 , но меньше, чем в соединении As_2O_5 [136]. Данный результат может быть объяснен образованием оксифторидов мышьяка ($As_xO_yF_z$) с различным

соотношением О/Ф. Разложение линии As 3d на составляющие позволяет также выделить компоненту с энергией 41.80 эВ, соответствующую связи As–As, что говорит о наличии элементного мышьяка в ФАО [136, 32].

Химический сдвиг в сторону больших значений энергии связи окисленной компоненты линии In 4d при 6–7 минуте травления также может быть связано с образованием оксифторидов индия ($\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$). Дополнительным аргументом, указывающим на образование связей индия и мышьяка как с кислородом, так и со фтором, является смещение линии O 1s в сторону больших значений энергии связи при данном времени травления.

Изучение аналогичным образом химического состава АО, сформированного в щелочном электролите без NH_4F , граница раздела InAs с которым характеризуется высокой $D_{\text{it}} \approx 10^{12} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ [22], показало (рисунок 4.8 а), что он, в основном, состоит из оксидов трехвалентного индия (In_2O_3) и мышьяка (As_2O_3). Данные оксиды равномерно распределены по толщине АО со стехиометрическим соотношением близким к 1.

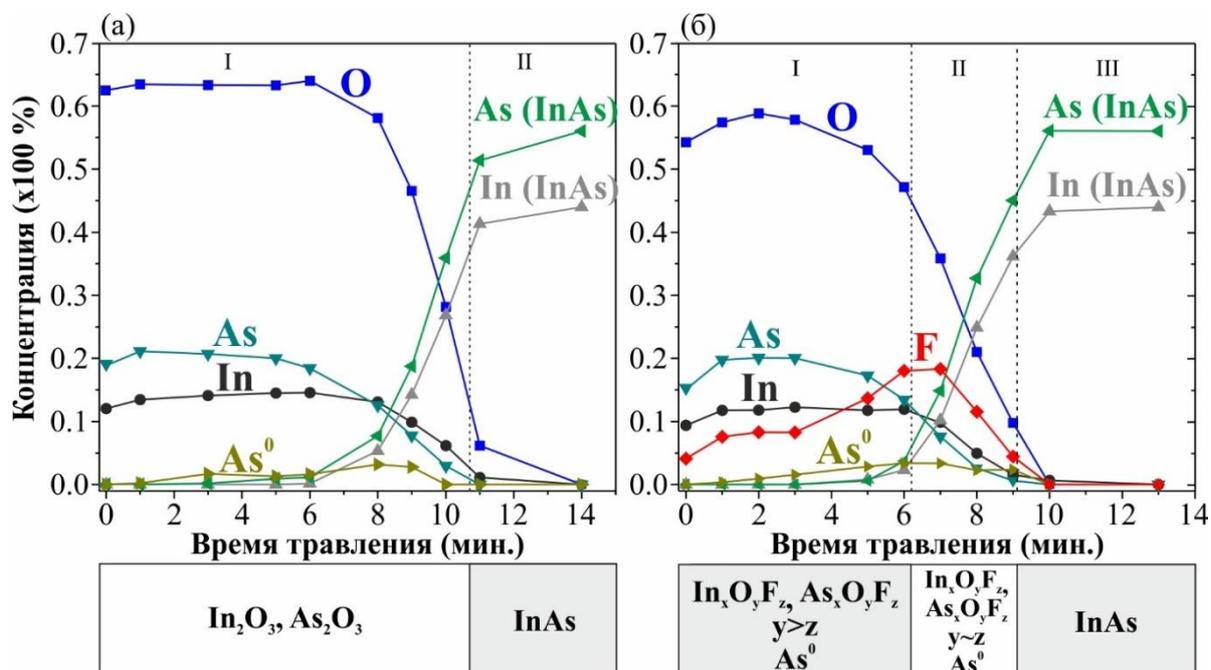


Рисунок 4.8. Профили распределения элементного состава в анодных оксидах, выращенных в щелочном электролите без NH_4F (а) и с концентрацией NH_4F 24 г/л (б).

Анализ профилей распределения элементного состава рассмотренных выше оксидов (рисунок 4.8), выращенных в щелочном электролите, показывает, что фтор

в слое ФАО детектируется по всей его толщине и не оказывает влияния на распределение In и As по сравнению со слоем АО. Накопление фтора в слое ФАО также существенно не влияет на количество элементного мышьяка по сравнению с АО, содержание которого не превышает 4%.

Важно отметить, что фтор в оксиде накапливается с колоколообразным профилем распределения, максимум которого смещен к границе раздела. Увеличение количества фтора приводит к пропорциональному уменьшению количества кислорода. Таким образом, в ФАО можно выделить две области (рисунок 4.8):

- I. состоящая из оксифторидов индия ($\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$) и мышьяка ($\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$) с соотношением $\text{O/F} \gg 1$ ($y > z$);
- II. состоящая из оксифторидов индия ($\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$) и мышьяка ($\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$) с соотношением $\text{O/F} \sim 1$ ($y \sim z$).

4.3.2. Состав слоев, выращенных в кислотном электролите

Изучение распределения профиля элементного состава по толщине АО, сформированного в кислотном электролите без NH_4F , показывает, что он, как и АО, сформированный в щелочном электролите, однороден по толщине и состоит, в основном, из In_2O_3 и As_2O_3 с соотношением близким к 1. (рисунок 4.9). Содержание элементного мышьяка в слое мало и не превышает 3% (рисунок 4.9), а профиль его распределения слабо отличается от профиля в АО, сформированного в щелочном электролите (рисунок 4.8 а). В приповерхностной области анодного слоя (вплоть до 6 минуты травления) детектируется наличие фосфора (~4%), что связано с присутствием ортофосфорной кислоты в кислотном электролите.

На исходной поверхности ФАО, выращенного на поверхности $\text{InAs}(111)\text{A}$ в кислотном электролите с концентрацией NH_4F 15 г/л и формирующего границу раздела с $D_{it} \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-2}$ (§ 4.1, рисунок 4.4), линии с энергиями связи $E_b(\text{In } 4d) = 19.0 \text{ эВ}$ и $E_b(\text{As } 3d) = 44.85 \text{ эВ}$ соответствуют соединениям оксида индия (In_2O_3) и мышьяка (As_2O_3) (рисунок 4.10, $t=0$) [32]. В спектрах In 4d и As 3d отсутствуют объемные компоненты линий InAs, поскольку толщина анодного слоя (~13

нм) значительно превышает среднюю длину свободного пробега фотоэмитированных электронов с данных уровней.

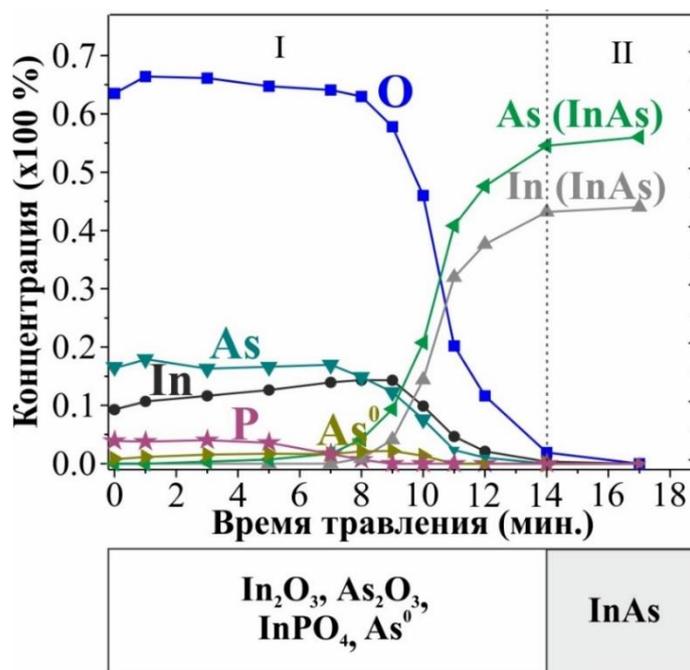


Рисунок 4.9. Профиль распределения элементного состава в АО, выращенного в кислотном электролите без NH_4F .

Травление ФАО в течении 1 минуты приводит к появлению линии с энергией ~ 42 эВ в спектре As 3d, которая соответствует связи As-As (элементный As), поскольку химический сдвиг данной компоненты относительно объемной линии As 3d в InAs составляет 0.7-1.0 эВ в сторону больших значений энергии связи [136, 32]. Дальнейшее травление ФАО (до общего времени травления равного 4-м минутам) приводит к сдвигу линий In 4d и As 3d в сторону больших значений энергии связи на величину 0.35 эВ и 0.5 эВ, соответственно. При этом положение линии As 3d относящейся к элементному As ($E_b=42.0$ эВ) не изменяется. Наблюдаемый сдвиг компонент окисленного индия и мышьяка в спектрах In 4d и As 3d, соответственно, в сторону больших значений энергии связи, а также их уширение, соответствуют максимуму распределения фтора в ФАО при времени травления равном 3-4 минуты (рисунок 4.10 г). При этом также наблюдается уменьшение интенсивности компоненты окисленного мышьяка и увеличение интенсивности компоненты, элементного мышьяка (рисунок 4.10 б). При последующем травлении (общее время

больше 5 минут) компонента окисленного мышьяка линии не детектируется. Разложение линий In 4d и As 3d при времени травления 6 минут показывает, что в спектрах присутствуют объемные компоненты индия ($E_b=17.55$ эВ) и мышьяка ($E_b=41.0$ эВ) [136, 32]. Разложение также показывает, что компоненты элементного мышьяка и окисленного индия смещаются в сторону меньших энергий (рисунок 4.10 а, б).

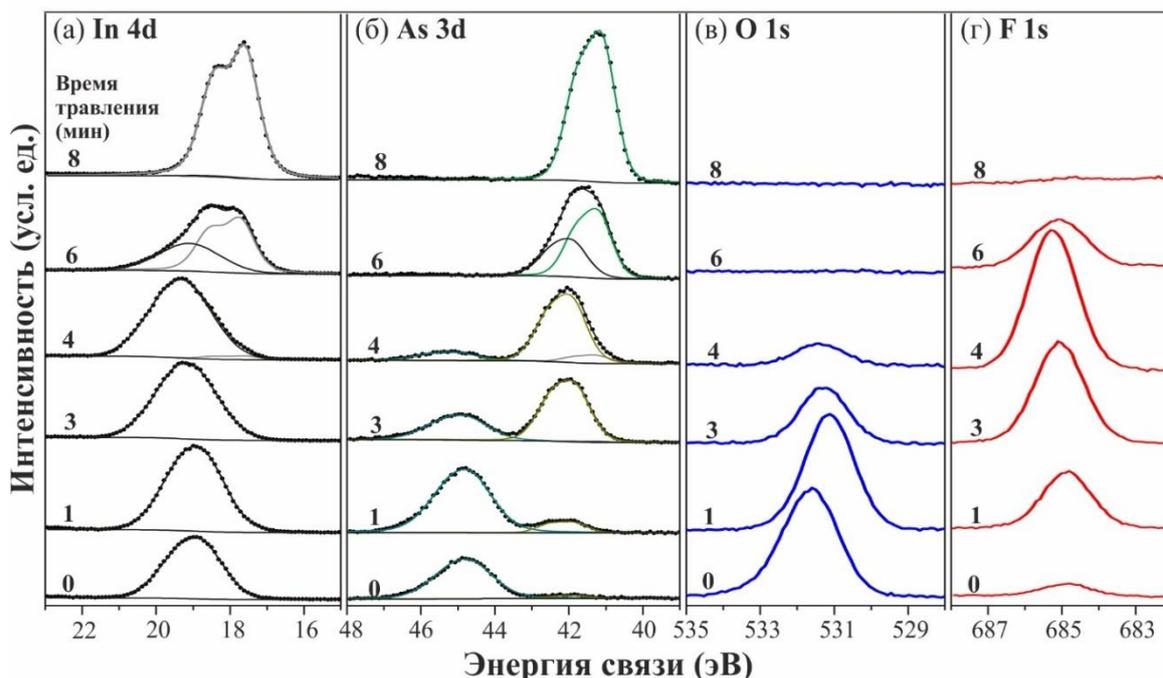


Рисунок 4.10. РФЭ-спектры линий In 4d (а) As 3d (б), O 1s (в) и F 1s (г) на исходной поверхности ФАО, выращенного в кислотном электролите с концентрацией NH_4F 15 г/л ($t=0$ минут), а также после послойного травления ионами аргона в течении 1, 3, 4, 6 и 8 минут.

Интегральная интенсивность линии O 1s монотонно уменьшается по мере увеличения времени ионного травления ФАО вплоть до 4 минут и не детектируется после 5 минут травления (рисунок 4.10 в). Интегральная интенсивность линии F 1s, наоборот, увеличивается до 4 минут травления, затем начинает уменьшаться и не детектируется лишь при 9 минутах травления (рисунок 4.10 г).

Отметим, что после 4 минут травления в спектрах отсутствуют линия O 1s и компонента окисленного As, при этом присутствует линия F 1s, а окисленная ком-

понента In уширена и сдвинута в сторону больших энергий связи за счет образования химической связи In-F [136]. Полное удаление ФАО и выход на чистую поверхность InAs происходит за время травления $\sim(7-8)$ минут.

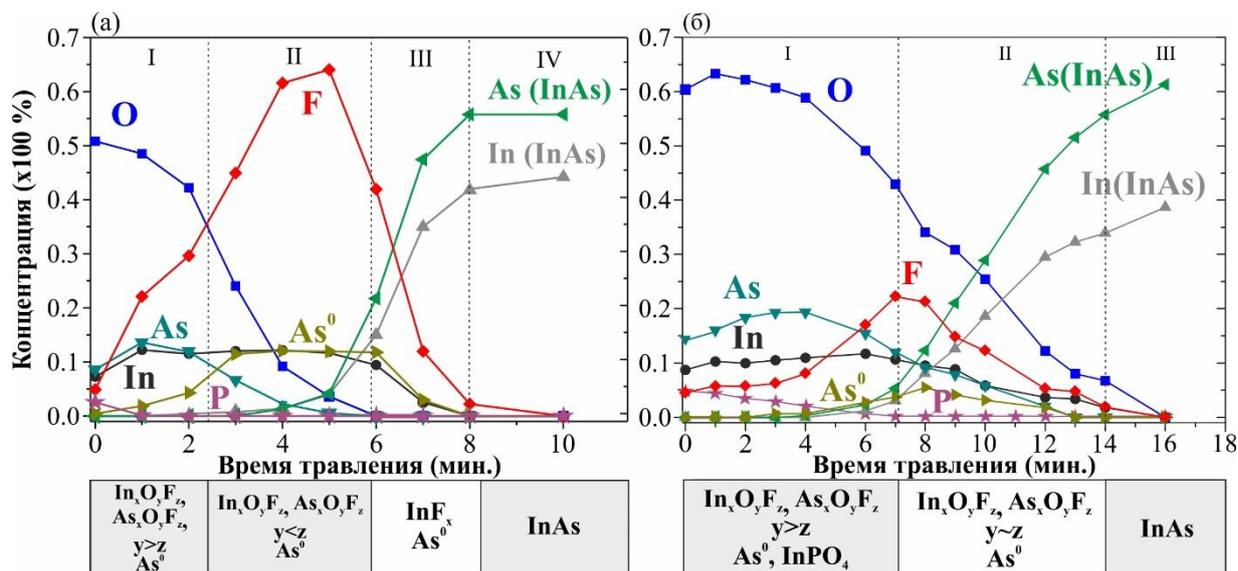


Рисунок 4.11. Профили распределения элементного состава ФАО, выращенных в кислотном электролите с концентрациями NH_4F 15 г/л (а) и 2.5 г/л (б).

Профиль распределения состава ФАО, выращенного в кислотном электролите с концентрацией NH_4F 15 г/л представлено на рисунке 4.11 (а). Видно, что увеличение количества фтора, наблюдаемое при ионном травлении этого слоя, сопровождается пропорциональным уменьшением количества кислорода вблизи поверхности ФАО (рисунок 4.11 а, область I). Максимальная концентрация фтора наблюдается вблизи середины оксида при времени травления около 5 минут (рисунок 4.11 а, область II). По мере дальнейшего движения вглубь оксида количество фтора резко снижается. Вблизи границы раздела ФАО/InAs (время травления 6-7 минут) количество фтора остается значительным, тогда как кислород не детектируется (рисунок 4.11 а, область III). Полученные данные показывают, что полученная в результате разложения линии In 4d компонента, сдвинутая относительно объемной в сторону больших энергий связи, вблизи границы раздела с полупроводником (рисунок 4.11 а, область III) связана с образованием фторида индия (InF_x , $x \sim 3$). При этом оксиды As отсутствуют вблизи границы ФАО/InAs, что подтверждается уменьшением оксидов мышьяка сопровождается при этом увеличением содержания

элементного мышьяка в ФАО, максимальная концентрация которого соответствует области II, где соотношение $F/O > 1$. Отметим также, что в ФАО наблюдается гораздо меньшее количество фосфора (рисунок 4.11 а), по сравнению со слоем без фтора (рисунок 4.9).

В целом, состав ФАО, выращенного в кислотном электролите при высокой концентрации $NH_4F = 15$ г/л (рисунок 4.11 а), резко отличается от состава ФАО, выращенного в щелочном электролите (рисунок 4.8). Приповерхностная область данного оксида (рисунок 4.11 а, область I) состоит из оксифторидов индия и мышьяка в соотношении примерно равном 1. В объеме ФАО (область II) наблюдается значительно большее содержание оксифторидов индия ($In_xO_yF_z$), по сравнению с оксифторидами мышьяка ($As_xO_yF_z$), а также мышьяк с нулевым зарядовым состоянием. Сопоставление концентраций O и F показывает, что область II образована оксифторидами индия и мышьяка с существенно большим содержанием F, по сравнению с областью I. Прилегающая к поверхности InAs область (III) состоит в основном из фторида индия InF_x ($x \sim 3$) и мышьяка с нулевым зарядовым состоянием.

Важно отметить, что при уменьшении количества NH_4F (2.5 г/л) в кислотном электролите, когда также формируется граница раздела с низкой D_{it} (§ 4.1., рисунок 4.4), распределение элементного состава по глубине (рисунок 4.11 б) подобно распределению в ФАО, выращенного в щелочном электролите с содержанием 24 г/л NH_4F (рисунок 4.8 б). Количество кислорода по толщине ФАО монотонно уменьшается, а фтор также накапливается в слое с колоколообразным (максимум вблизи середины) профилем распределения. Вблизи границы раздела соотношение $F/O < 1$.

Полученные результаты показывают, что граница раздела ФАО/InAs с низкой плотностью состояний формируется за счет замещения кислорода фтором с образованием в растущем анодном слое оксифторидов индия и мышьяка с различным соотношением F/O , которое определяется составом электролита. Практически одинаковый состав границы раздела ФАО/InAs наблюдается для электролитов с разным составом, хотя оптимальные концентрации фторирующего реагента (NH_4F) могут различаться практически на порядок.

Как известно, состав собственных оксидных слоев на бинарных полупроводниках A_3B_5 определяется сочетанием кинетических и термодинамических факторов. Эти факторы определяют строение двойного электрического слоя, энергию активации электродного процесса, величину потенциала на границе подложка - двойной электрический слой (особенно на начальной стадии окисления), лимитирующую стадию процесса окисления и, как следствие, состав анодного слоя. Анализ составов электролитов, условий окисления, а также результаты работы [39] позволяет заключить, что состав фторсодержащих анодных слоев определяется, в основном, концентрацией окислительного реагента (ОН-групп) в электролите.

4.3.3. Состав слоев, выращенных в ТГП

Изучение состава слоев, выращенных в таунсендовской газоразрядной плазме, показывает, что изменение состава фторсодержащих слоев определяется соотношением O_2/CF_4 и мало отличается от изменения состава ФАО, выращенных электролитическим окислением.

В качестве примера изменения элементного состава плазменного ФАО по толщине на рисунке 4.12 представлены РФЭ-спектры линий In 4d (а), As 3d (б), O 1s (в) и F 1s (г) на исходной поверхности ПФАО (~9 нм) с последующим травлением ионами аргона [А3]. Данный слой выращен при соотношении газов-реагентов $Ar:O_2:CF_4=3:1:1$, которое обеспечивает формирование границы раздела ПФАО/InAs с низкой плотностью состояний (§ 4.1, рисунок 4.4). Соответствующий профиль распределения элементного состава по глубине ПФАО представлен на рисунке 4.12 (д). Приведенный профиль распределений элементного состава ФАО является еще одним примером того, что граница раздела ФАО/InAs с низкой плотностью состояний образуется при различном соотношении кислород/фтор. В данном случае равно $\sim 1:1$. Тогда как в слоях, выращенных электролитическим окислением InAs во фторсодержащих щелочном (24 г/л NH_4F) и кислотном (2.5 г/л NH_4F) электролитах, это соотношение вблизи границы раздела равно $\sim 2:1$ (рисунки 4.8 б

и 4.11 б, соответственно). Для концентрации $\text{NH}_4\text{F}=15\text{г/л}$ в кислотном электролите на границе раздела ФАО/InAs присутствует только фтор (рисунок 4.11 а).

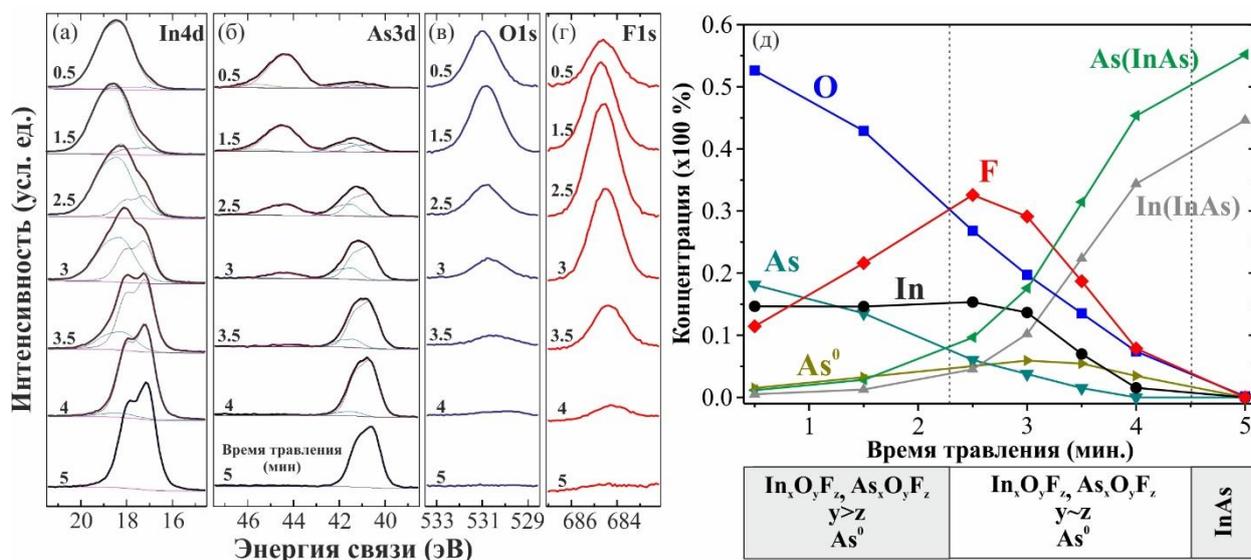


Рисунок 4.12. РФЭ-спектры линий In4d (а) As3d (б), O1s (в) и F1s (г) на исходной поверхности ФАО ($t=0.5$ минуты), выращенного в ТГП с соотношением газов $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{CF}_4=3:1:1$, а также после послойного травления ионами аргона в течении 1.5, 2.5, 3, 3.5, 4 и 5 минут. Профиль распределения элементного состава ФАО (д).

§ 4.4. Взаимосвязь плотности интерфейсных состояний, морфологии и состава границы раздела АО(ФАО)/InAs

Сопоставление полученных экспериментальных результатов изменения электронных свойств и морфологии границ раздела АО/InAs, сформированных различными способами в окислительной среде без фтора, имеющих высокую плотность состояний (рисунок 4.13 а), показывает, что на этих границах раздела межплоскостные расстояния в переходном слое на $0.2-0.7 \text{ \AA}$ меньше, чем в объеме InAs (рисунок 4.13 б-в). Толщина переходного слоя в этих случаях обычно составляет 2-3 монослоя.

Уменьшение D_{it} (рисунок 4.13 а) на фторсодержащих границах раздела сопровождается увеличением всех межплоскостных расстояний в переходном слое до значений близких к расстоянию в объеме InAs, а также его ширины до 4-5 монослоев (рисунок 4.13 б-в) уже при относительно малых концентрациях фторсодержащих реагентов в различных окислительных средах.

Минимальная концентрация фторсодержащего реагента, при которой наблюдается резкое снижение D_{it} на границе раздела АО/InAs при электролитическом окислении определяется кислотностью электролита и содержанием воды. Фторирование границы раздела АО/InAs при окислении в безводном кислотном электролите (рН =1) более чем на порядок снижает величину D_{it} при концентрации фторсодержащего реагента (NH_4F) ~ 0.1 г/л, а при окислении в водном щелочном электролите (рН=11) при концентрации $\text{NH}_4\text{F} \sim 2,4$ г/л [22]. При сухом окислении в ТПП аналогичное по величине снижение D_{it} наблюдается при введении $\sim 3\%$ CF_4 в состав газовой смеси.

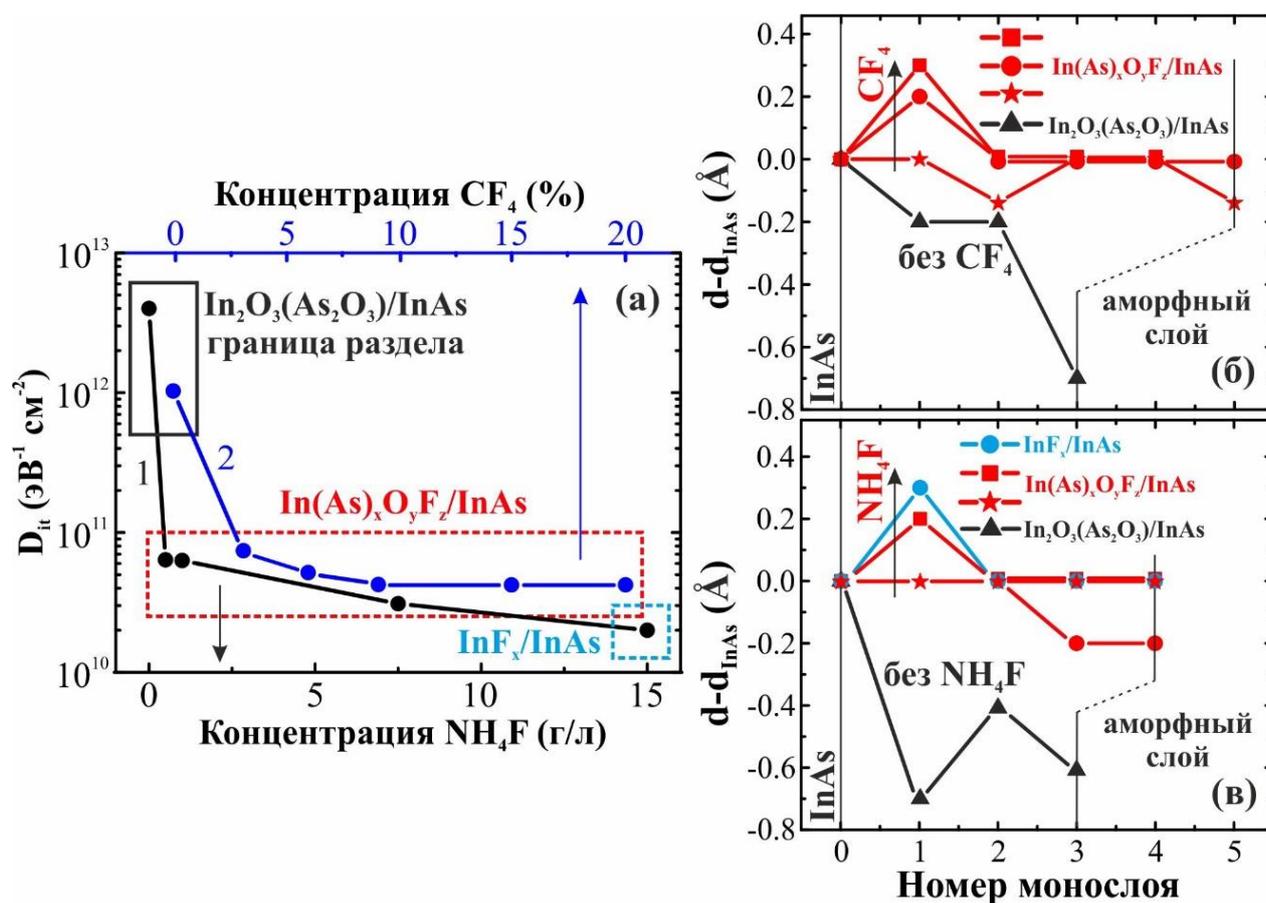


Рисунок 4.13. Взаимосвязь величины D_{it} вблизи уровня Ферми на границах раздела АО(ФАО)/InAs (1) и ПАО(ПФАО)/InAs (2) с химическим составом (количеством фтора в окислительной среде) (а). Взаимосвязь величины межплоскостных расстояний в переходном слое с химическим составом (количеством фтора в окислительной среде) на границах раздела, сформированных сухим окислением InAs в ТПП (б) и электролитическим окислением в кислотном электролите (в).

При высоких концентрациях фторсодержащего реагента в окислительной среде происходит увеличение на 0.2-0.3 \AA первого межплоскостного расстояния

ФАО у поверхности полупроводника (рисунок 4.13 б-в). При этом для границы раздела ПФАО/InAs, сформированной окислением InAs в ТПП, это не приводит к существенным изменениям в величине D_{it} (рисунок 4.13 а). Для границы раздела ФАО/InAs, сформированной электролитическим окислением в КЭ, с увеличением первого межплоскостного расстояния D_{it} монотонно уменьшается с $6 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ до $2 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ (рисунок 4.13).

Отметим, что полученные результаты соответствуют данным работы [111], в которой теоретическими расчетами было показано, что несоответствие постоянных решеток и возникающая растягивающая деформация на границе раздела оксид (собственный оксид)/InAs должна приводить к образованию дефектов (D_{it}) с плотностью $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Согласно этим данным уменьшение D_{it} при фторировании границы раздела АО/InAs можно связать с образованием на границе раздела ненапряженного переходного слоя, близкого по структуре к объему InAs.

Сопоставление данных о влиянии количества фтора на морфологию и плотность состояний границы раздела АО(ФАО)/InAs с химическим составом границы раздела показывает, что уменьшение D_{it} , увеличение межплоскостных расстояний и ширины переходного слоя до 4-5 монослоев на границе раздела ФАО/InAs сопровождается замещением кислорода фтором и накоплением его вблизи границы раздела с образованием оксифторидов индия и мышьяка с различным соотношением фтор/кислород (рисунок 4.13 а).

При высоких концентрациях фтора в ФАО (соотношением F/O $\gg 1$) граница раздела ФАО/InAs состоит из фторида индия (InF_x , $x \sim 3$) и элементного мышьяка в соотношении 1:1. Это соответствуют ВРЭМ-данным, согласно которым первое межплоскостное расстояние на границе раздела ФАО/InAs данного состава близко к постоянной решетки кристаллического InF_3 ($d_{012} = 3.8 \text{ \AA}$) [135].

§ 4.5. Основные результаты и выводы главы 4

В данной главе приведены результаты экспериментального изучения влияния количества фтора на величину плотности интерфейсных состояний, морфологию и состав границы раздела АО/InAs.

Анализ ВФХ Au/AO/InAs(111)А МОП-структур с анодным слоем, выращенным различными способами в окислительной среде без фтора, показывает, что на границе раздела АО/InAs D_{it} слабо меняется по ширине запрещенной зоны и составляет $\sim 10^{12}$ эВ⁻¹см⁻². Низкая величина D_{it} на фторсодержащей границе раздела достигается в широком диапазоне концентраций фторирующего реагента, определяемой способом окисления и составом окислительной среды, и слабо зависит от толщины анодного слоя в пределах 4-20 нм. На границах раздела ФАО/InAs плотность состояний имеет минимум вблизи дна зоны проводимости, где составляет $(2-7) \cdot 10^{10}$ эВ⁻¹см⁻², а затем монотонно растет к потолку валентной зоны до значений $(2-3) \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹см⁻².

На основе данных ВРЭМ установлено, что на границах раздела АО(ФАО)/InAs(111)А, независимо от способа окисления, присутствует упорядоченный переходной слой, параметры которого зависят от концентрации фторсодержащего реагента в окислительной среде. В ПС без фтора с толщиной 2-3 монослоя межплоскостные расстояния значительно меньше, чем в объеме InAs. Фторирование приводит к увеличению ширины переходного слоя до 4-5 монослоев за счет увеличения межплоскостных расстояний в нем до значений близких к объему InAs.

Изучение химического состава методом РФЭС показало, что введение фторсодержащих реагентов в состав окислительных сред приводит к накоплению фтора в анодных слоях с колоколообразным профилем распределения и образованию оксифторидов (фторидов) индия и мышьяка с различным соотношением F/O за счет замещения кислорода фтором.

Показано, что анодные слои, выращенные электролитическим окислением InAs, в отличие от слоев, сформированных сухим окислением в газовой среде, со-

держат в своем составе компоненты электролитов. В частности, слои, сформированных в кислотном электролите на основе ортофосфорной кислоты, содержат фосфор в приповерхностной области.

Таким образом, сравнительный анализ полученных данных показывает, что граница раздела ФАО/InAs с низкой плотностью состояний образуется при различном соотношении фтор/кислород в анодном слое и на границе раздела. Соотношение фтор/кислород определяет изменение морфологии упорядоченного переходного слоя на границе раздела ФАО/InAs.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ФТОРА НА АТОМНУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА АНОДНЫЙ ОКСИД/InAs

Для выяснения микроскопической природы механизма устранения поверхностных состояний на границе раздела анодный (собственный) оксид/InAs при фторировании, было проведено теоретическое изучение влияния количества фтора на структурные и электронные свойства границы раздела кислород/InAs в рамках теории функционала плотности при адсорбции и коадсорбции фтора и кислорода в различных соотношениях на нереконструированную поверхность InAs(111)A-(1x1). Подробное описание методики расчета приведено в Главе 2. Обоснованием возможности использования таких расчетов, предназначенных для изучения взаимодействия различных адсорбатов с кристаллической поверхностью, для моделирования реальной границы раздела фторированный анодный оксид/InAs являются результаты изучения морфологии границ раздела АО/InAs и ФАО/InAs методом ВРЭМ, которые показали, что данные границы раздела имеют упорядоченный (кристаллический) переходной слой толщиной 2-5 монослоев (Глава 4). Присутствие кислорода в расчетах объясняется тем, что согласно данным РФЭС (Глава 4) на реальной границе раздела ФАО/InAs кислород не определяется только при высокой концентрации фтора в окислительной среде (соотношении F/O \gg 1), а именно при электролитическом способе окисления InAs в безводном кислотном электролите, содержащем самую высокую концентрацию фторирующего реагента (NH₄F=15 г/л), при которой формируется однородная по толщине и площади образца анодная пленка. В остальных режимах окисления фторирования граница раздела ФАО/InAs с низкой плотностью интерфейсных состояний всегда содержит кислород с соотношением F/O определяемым составом окислительной среды и способом окисления.

Расчеты проводились сотрудниками Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) д.ф.-м.н. Кульковой С.Е и к.ф.-м.н. Бакулиным А.В.

§ 5.1 Определение энергетически выгодных позиций адсорбции кислорода и фтора на нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1x1)

Для определения энергетически выгодных позиций адсорбции были рассчитаны энергии связи кислорода и фтора (таблица 5.1) при их адсорбции над атомами индия ($\text{In}_1\text{-T}$, Top-позиция) и мышьяка второго ($\text{As}_2\text{-T}$) и четвертого ($\text{As}_4\text{-T}$) слоев полупроводника от поверхности, а также между атомами индия ($\text{In}_1\text{-B}$, Bridge-позиция) на нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1x1) (рисунок 5.1).

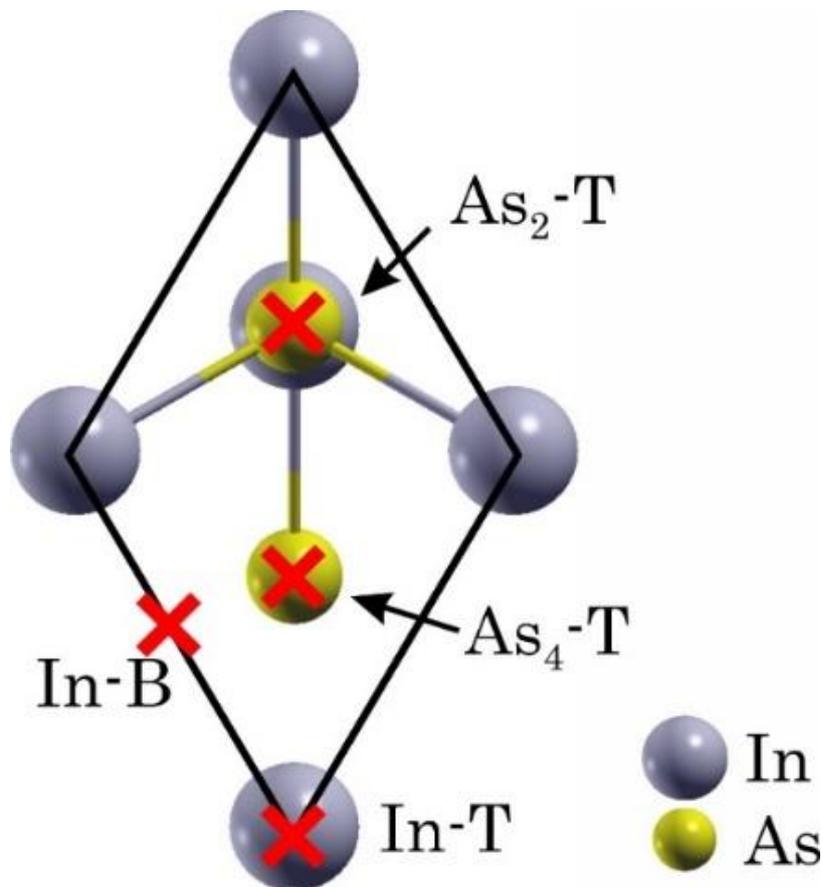


Рисунок 5.1. Атомная структура (вид сверху) чистой нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1x1). Крестами указаны позиции адсорбции атомов кислорода и фтора.

Из таблицы 5.1. видно, что фтор при адсорбции на нереконструированную поверхность InAs(111)A-(1x1) имеет наибольшую энергию связи при взаимодействии с поверхностными атомами индия ($\text{In}_1\text{-T}$ позиция), также как на реконструированной (2x2) поверхности InAs (111)A [109] и поверхности InAs(001) [137]. Образование связей фтора с атомами мышьяка менее предпочтительно, чем кислорода.

Таблица 5.1. Энергии связи (эВ) адсорбатов с поверхностью $\text{InAs}(111)-(1 \times 1)$ в различных позициях.

Адсорбируемый атом	Позиции адсорбции			
	$\text{In}_1\text{-В}$	$\text{In}_1\text{-Г}$	$\text{As}_2\text{-Г}$	$\text{As}_4\text{-Г}$
Фтор	4.94	5.31	4.21	4.87
Кислород	6.13	4.50	5.06	5.05

Для кислорода наибольшая энергия связи наблюдается при его адсорбции в мостиковой позиции ($\text{In}_1\text{-В}$). При этом он образует связи с двумя атомами индия на поверхности полупроводника (длина связи 2.26 Å) и атомом мышьяка второго, подповерхностного слоя (длина связи 1.92 Å). Отметим, что энергии связи кислорода с поверхностью $\text{InAs}(111)\text{A}-(1 \times 1)$, когда он адсорбируется в позициях над атомами мышьяка второго или четвертого слоя от поверхности, практически не отличаются.

§ 5.2. Адсорбция кислорода

Расчеты адсорбции кислорода на поверхность $\text{InAs}(111)\text{A}-(1 \times 1)$ показывают, что при взаимодействии атомов кислорода с нереконструированной поверхности $\text{InAs}(111)\text{A}-(1 \times 1)$ существенно изменяется ее атомная структура, а в запрещенной зоне полупроводника индуцируются состояния. Структура состояний зависит от позиции и количества адсорбированных атомов кислорода.

При адсорбции одного атома кислорода в наиболее энергетически выгодной позиции адсорбции ($\text{In}_1\text{-В}$) он расположен над поверхностными атомами индия (In_1), которые сдвинуты в сторону вакуума на 0.09-0.15 Å, а атомы мышьяка второго слоя (As_2) смещаются вглубь полупроводника на 0.14-0.18 Å (рисунок 5.2 а, верхняя панель).

Анализ структуры поверхностных состояний показывает, что наведенные адсорбцией кислорода в $\text{In}_1\text{-В}$ позиции поверхностные состояния обусловлены сильной гибридизацией орбиталей кислорода и подповерхностного мышьяка. Состояния в запрещенной зоне (вблизи Г-точки двумерной зоны Бриллюэна), в основном,

локализованы на подповерхностных атомах мышьяка (рисунок 5.2 а, нижняя панель).

При адсорбции трех атомов кислорода происходит внедрение всех атомов кислорода в приповерхностную область InAs на 1.47 \AA , так что они расположены ниже поверхностных атомов индия (рисунок 5.2 б, верхняя панель).

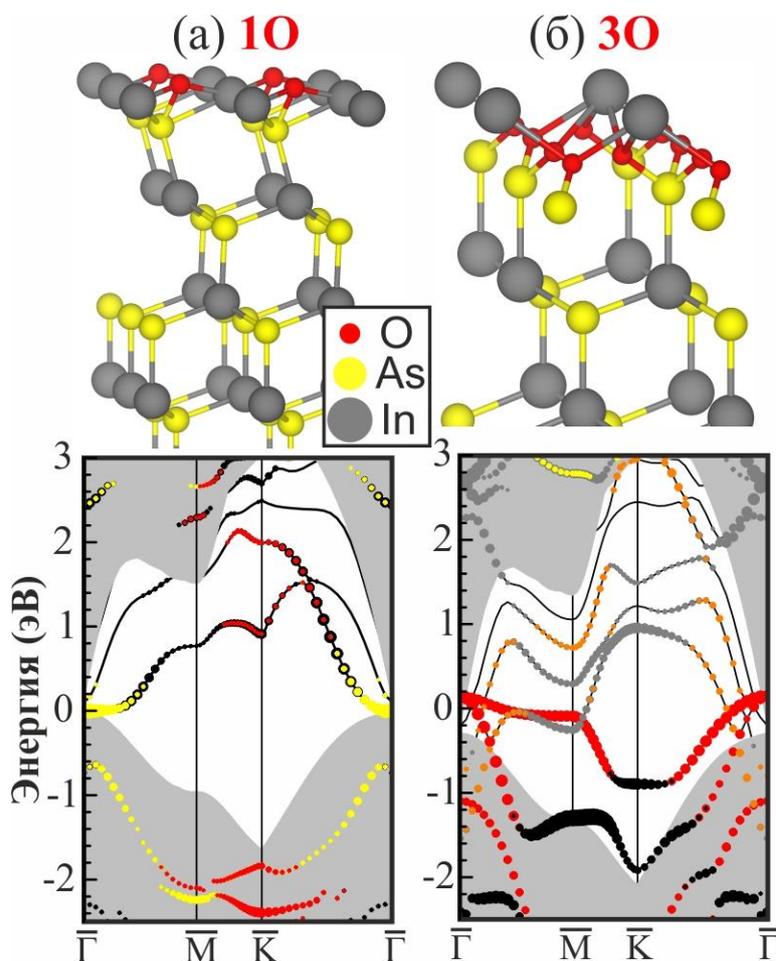


Рисунок 5.2. Атомные структуры (верхняя панель) и электронные энергетические спектры (нижняя панель) приповерхностных атомов InAs(111)A-(1x1) при адсорбции одного (а) и трех (б) атомов кислорода в In_1 -В позиции. Здесь и далее цвет кружков на электронной структуре соответствует цвету атомов, на которых локализованы состояния: красный, голубой, черный, серый, желтый и оранжевый соответствуют атомам O, F, In_1 , In_3 , As_2 , As_4 , где 1-4 номер слоя от поверхности InAs. Размер кружка показывает степень локализации.

При этом происходит значительный рост плотности электронных состояний в запрещенной зоне. Состояния вблизи Γ точки двумерной зоны Бриллюэна в этом случае, в основном, локализованы на атомах кислорода (рисунок 5.2 б, нижняя панель).

§ 5.3. Адсорбция фтора

На рисунке 5.3 (а) приведен электронный энергетический спектр идеальной нереконструированной (1×1) поверхности InAs (111)A, который демонстрирует наличие электронных состояний в запрещенной зоне образованных, преимущественно, p_z -орбиталями индия в М и К точках зоны Бриллюэна. В Γ -точке состояния локализованы, в основном, на атомах мышьяка второго слоя (As_2).

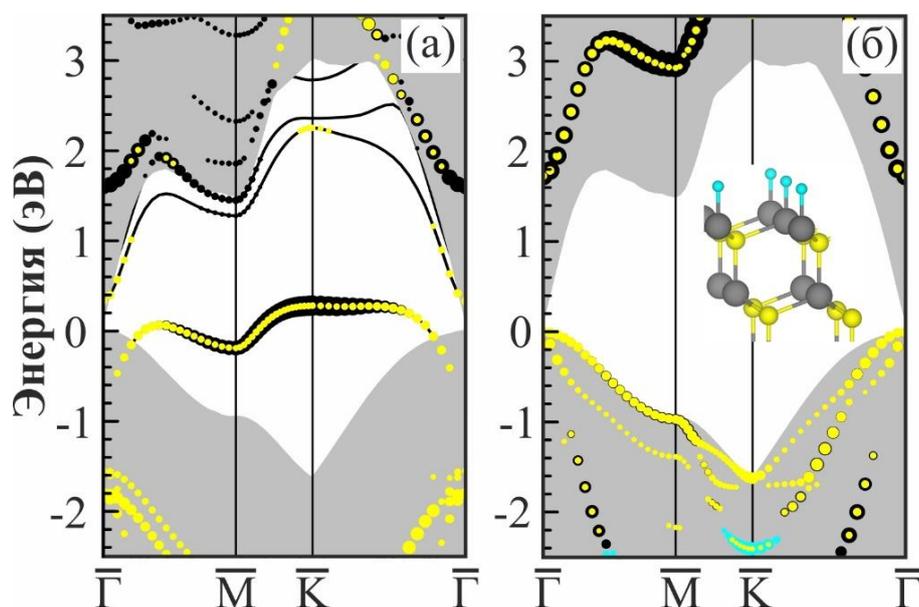


Рисунок 5.3. Электронный энергетический спектр нереконструированной InAs(111)A-(1×1) поверхности (а) и поверхности с адсорбированным фтором в In_1-T позиции (б).

Расчеты показывают, что образование связи фтора с индием на нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1×1) (при адсорбции одного атома фтора в In_1-T позиции) устраняет все поверхностные состояния в запрещенной зоне (рис.5.3 б).

§ 5.4. Совместная адсорбция кислорода и фтора

Расчеты показывают, что при адсорбции одного атома фтора на атом индия (In_1-T позиция, рисунок 5.4) на поверхности InAs с одним адсорбированным атомом кислорода (рисунок 5.4 а) атом кислорода располагается на 0.45 Å ниже поверхностных атомов индия. Это происходит вследствие смещения атомов индия при взаимодействии со фтором в сторону вакуума на 0.68 Å, приводящего к увеличению первого межплоскостного расстояния.

При адсорбции двух атомов фтора, происходит дальнейшее внедрение кислорода в подповерхностные слои, где он находится ниже на 1.85 \AA , чем поверхностные атомы индия, тогда как атомы фтора лежат практически в одном слое с индием [A5].

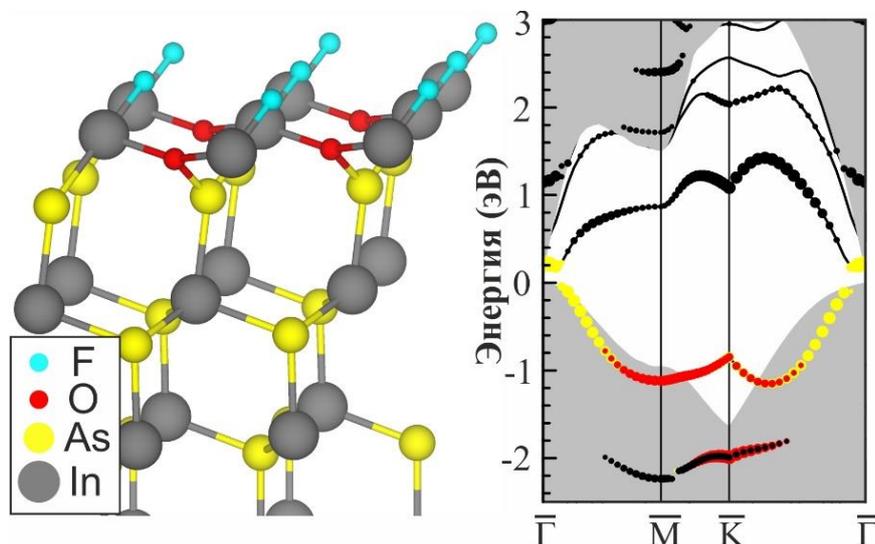


Рисунок 5.4. Атомная структура (слева) и электронный энергетический спектр (справа) приповерхностных атомов $\text{InAs}(111)\text{A}-(1 \times 1)$ при коадсорбции кислорода и фтора в $\text{In}_1\text{-V}$ и $\text{In}_1\text{-T}$ позициях, соответственно.

В случае, когда три атома фтора взаимодействуют с одним атомом индия (соотношение $\text{F}/\text{O}=3$) в объем полупроводника диффундирует не только кислород, но и фтор (рисунок 5.5 а, верхняя панель). Кислород, внедряясь между атомами мышьяка второго слоя и индия третьего слоев от поверхности, увеличивает расстояние между ними до 3.43 \AA . Это больше суммы ковалентных радиусов индия и мышьяка, а значит кислород разрывает связи In-As и образует связи с атомами мышьяка второго и атомами индия третьего от поверхности InAs .

Кроме того, происходит образование связей фтора не только с поверхностными атомами индия, но и с подповерхностными атомами мышьяка (As_2). Внедрение обоих адсорбатов в поверхность InAs значительно (до 2.64 \AA) увеличивает межплоскостное расстояние между атомами индия первого и мышьяка второго слоев InAs , по сравнению с этим расстоянием в объеме (0.90 \AA). При этом углы между связями ближайших к кислороду атомов полупроводника остаются практически такими же (109.56° для $\text{In}_1\text{-As}_2\text{-O}$ и 105.95° для $\text{O-In}_3\text{-As}_4$), как и в объеме полупроводника (109.47°). Только угол между связями $\text{As}_2\text{-O-In}_3$ составляет 125.00° .

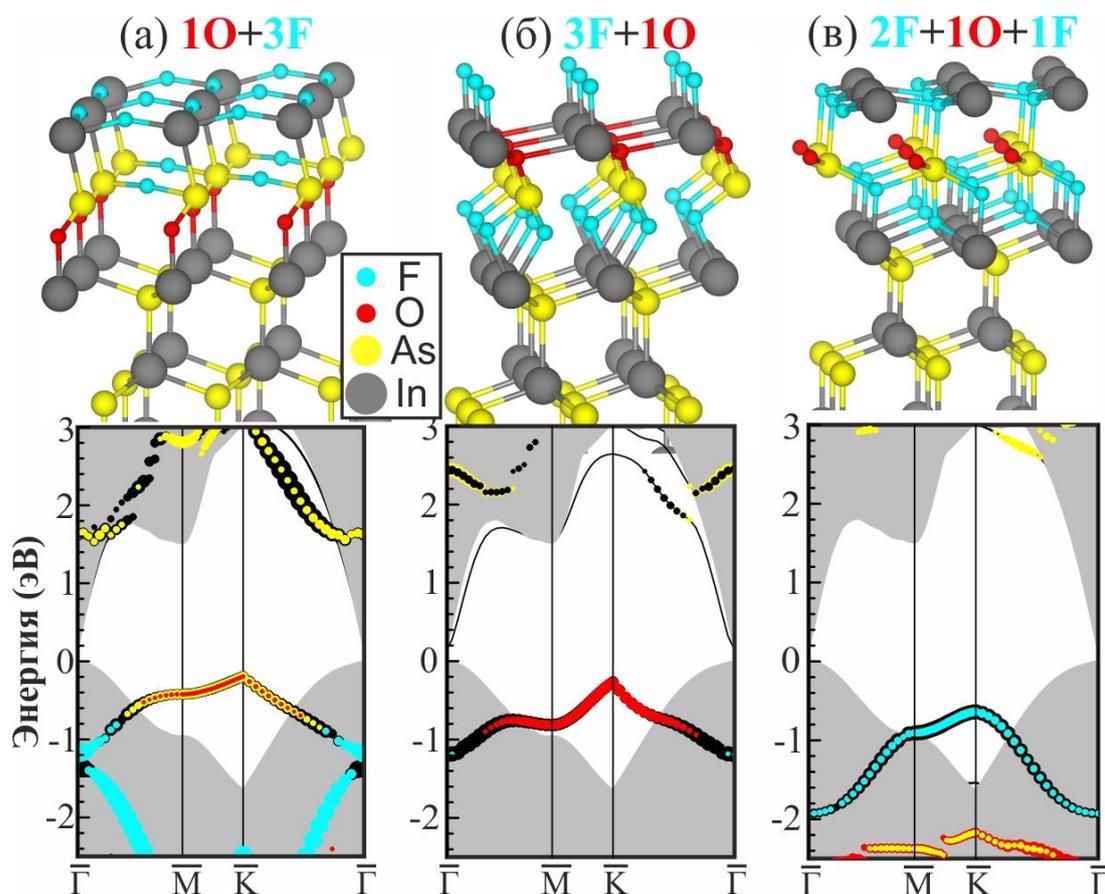


Рисунок 5.5. Атомные структуры (верхняя панель) и электронные энергетические спектры (нижняя панель) приповерхностных атомов InAs(111)A-(1x1) при коадсорбированных в различной последовательности атомов кислорода и фтора в In_1-V и In_1-T позициях в соотношении $O/F=1:3$ (а-в).

Из рисунка 5.5 (а, нижняя панель) видно, что наведенные адсорбцией кислорода поверхностные состояния (рисунок 5.2 а, нижняя панель) полностью вытесняются из запрещенной зоны (удаляются из Γ -точки зоны Бриллюэна) при адсорбции трех атомов фтора на один атом индия.

Крайне важно отметить, что вид электронных энергетических спектров приповерхностных атомов InAs практически не изменяется при изменении последовательности адсорбции атомов кислорода и фтора, не смотря на значительные структурные изменения в приповерхностном слое (рисунок 5.5 а-в). Если на поверхность полупроводника при соотношении $F/O=3$ первыми адсорбируются атомы кислорода, то они встраиваются между атомами мышьяка второго и атомами индия третьего слоев (рисунок 5.5 а, верхняя панель). Между этими же слоями, наоборот, встраивается фтор, если сначала адсорбируются три атома фтора, а потом атом кис-

лорода (рисунок 5.5 б, верхняя панель). То же самое наблюдается, если атом кислорода адсорбируется после абсорбции двух атомов фтора с последующей адсорбцией еще одного атома фтора (рисунок 5.5 в, верхняя панель).

При соотношении $F/O=4$ происходит дальнейшее внедрение атомов фтора вглубь полупроводника с образованием новых связей с мышьяком приповерхностного слоя (рисунок 5.6 а). При этом расстояния между атомами поверхностных слоёв полупроводника изменяются незначительно, по сравнению с адсорбцией 3-х атомов фтора. Наблюдается разрыв связи между индием и мышьяком поверхностных слоёв InAs: расстояние между этими атомами увеличивается до 3.70 \AA . Второе межплоскостное расстояние увеличивается незначительно (с 2.64 \AA до 2.81 \AA). Электронный энергетический спектр для данной системы демонстрирует, что электронные состояния вновь индуцируются в запрещенную зону (рисунок 5.6 в).

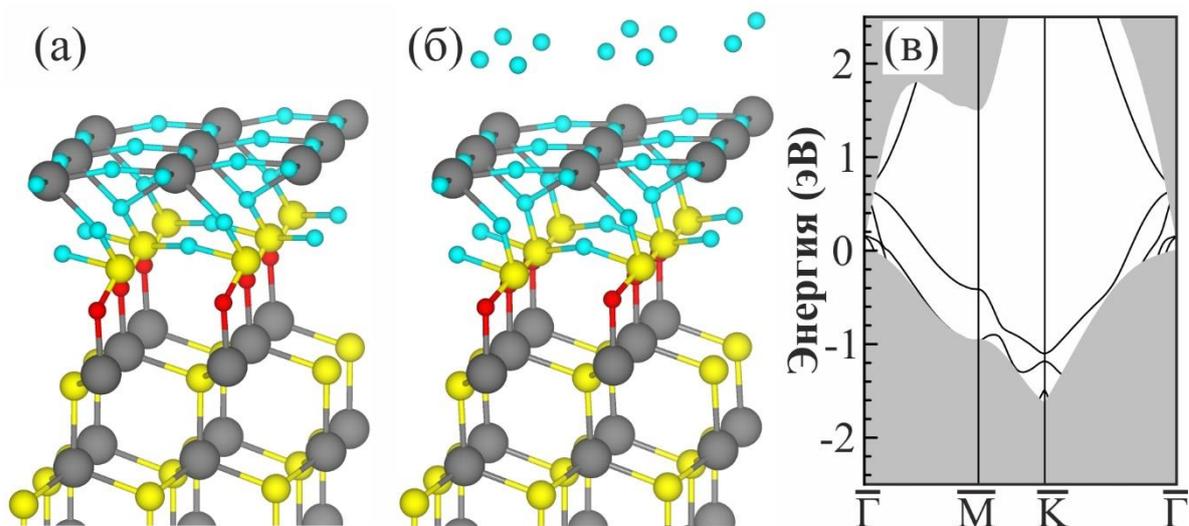


Рисунок 5.6. Атомные структуры InAs(111)-(1x1) при коадсорбции кислорода с четырьмя (а) и шестью (б) атомами фтора на поверхностную ячейку. Электронный энергетический спектр для системы (в).

Увеличение количества атомов фтора на атоме индия до шести (рисунок 5.6. б) не приводит к изменению структуры поверхностных слоев полупроводника, поскольку дополнительные атомы фтора не проникают в объём материала, а стремятся образовать молекулу фтора. Рассчитанное расстояние между атомами фтора (1.63 \AA) лишь на 0.21 \AA превышает длину связи в молекуле фтора.

Таким образом, расчеты совместной адсорбции кислорода и фтора для наиболее энергетически выгодных позиций адсорбции показывают, что, при увеличении

количества атомов фтора на одном атоме индия на нереконструированной поверхности InAs (111)A-(1x1) с адсорбированным кислородом, наблюдаются заметные структурные изменения в двух приповерхностных слоях полупроводника за счет внедрения адсорбатов в полупроводник. Существует определенное соотношение количества фтора и кислорода ($F/O=3$), когда индуцированные кислородом состояния полностью удаляются из запрещенной зоны (Γ -точка). При дальнейшем увеличении количества фтора ($F/O > 3$) состояния вновь индуцируются в запрещенной зоне InAs из-за дальнейшего опустошения занятых состояний.

Рассчитанные для соотношения $F/O=3$ атомные структуры (рисунок 5.5) можно рассматривать как структуры границы раздела ФАО/InAs(111)A с низкой плотностью интерфейсных состояний. Атомы индия третьего (In_3) слоя (под кислородом или фтором) в этих атомных структурах – это поверхностные атомы полупроводника. Структуры над атомами кислорода или фтора, образованные атомами индия первого (In_1) и атомами мышьяка второго (As_2) слоев исходной поверхности InAs, которые образовали связи с кислородом и фтором, есть атомные структуры упорядоченного, по данным ВРЭМ, переходного слоя между ФАО и поверхностью полупроводника.

Расчеты показывают, что переходной слой на границе раздела ФАО/InAs:

- не искажает атомную структуру приповерхностных слоев полупроводника вблизи границы раздела;

- изменение межатомного расстояния в сложном по структуре переходном слое фторсодержащего оксида определяется количеством фтора;

- при соотношении $F/O=3$ фтор образует связь с мышьяком, образующим первый слой фторированного оксидного слоя на границе раздела ФАО/InAs;

- кислород и/или фтор между поверхностью InAs и переходным слоем ФАО приводит к значительному увеличению межатомного расстояния на границе раздела ФАО/InAs, что соответствует экспериментально обнаруженному увеличению первого межплоскостного расстояния на границе раздела ФАО/InAs (Глава 4).

§ 5.5. Распределение разности зарядовой плотности

Из полученных структурных и электронных характеристик атомных структур, описывающих границу раздела АО/InAs (кислород/InAs) и ФАО/InAs (фторкислород/InAs) был проведен анализ зарядового состояния адсорбированных и поверхностных атомов полупроводника, проведенный по методу Бадера [138].

При адсорбции одного атома кислорода на поверхность InAs (111)A-(1x1) изменения разности зарядовой плотности ($\Delta\rho(r)$) атомов показывают, что появление состояний в запрещенной зоне полупроводника связано с переносом отрицательного заряда на кислород ($\Delta\rho < 0$) и его локализацией на связи In-As (рисунок 5.7 а, синяя область). Это приводит к увеличению положительного заряда атомов мышьяка ($\Delta\rho > 0$) подповерхностного слоя полупроводника (As_2) до -0.06е (рисунок 5.7 а, зеленая область).

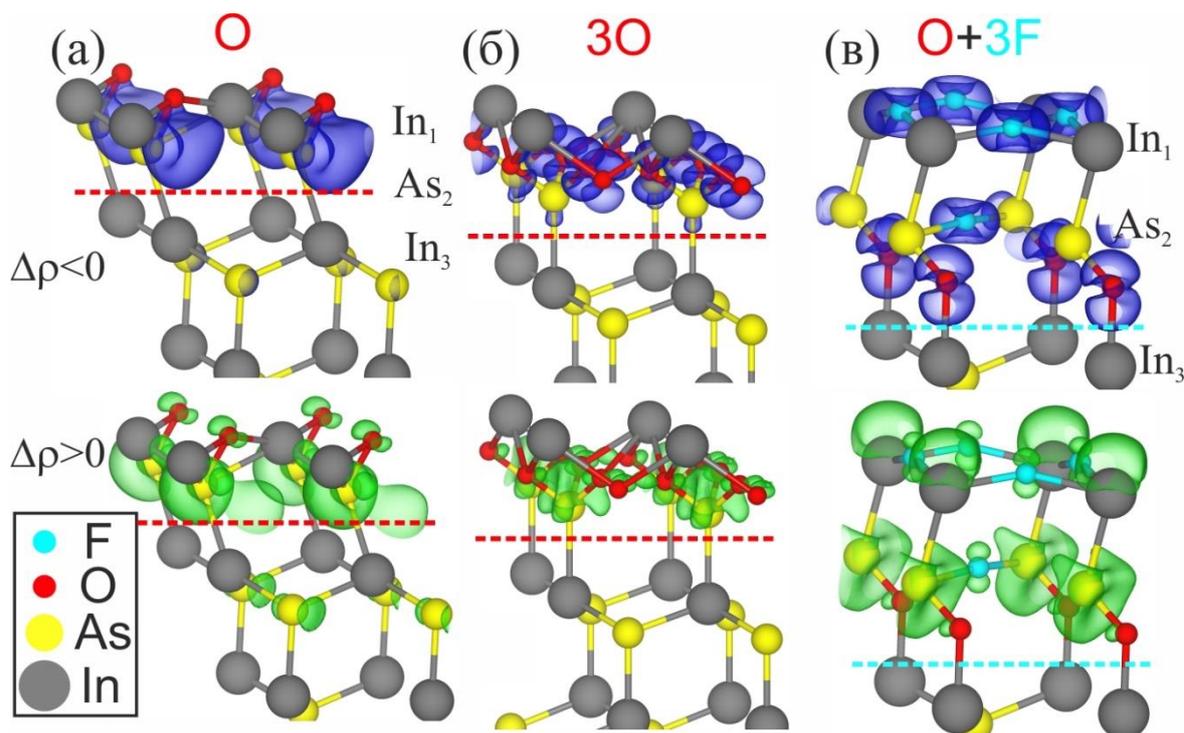


Рисунок 5.7. Распределение разности зарядовой плотности $\Delta\rho(r)$ в приповерхностной области InAs(111)A-(1x1) при адсорбции одного (а) и 3-х атомов кислорода (б), а также коадсорбции кислорода и фтора в соотношении 1:3 (в). Области аккумуляции электронов ($\Delta\rho < 0$) и их ухода ($\Delta\rho > 0$) показаны изоповерхностями синего и зеленого цветов на верхней и нижней панели, соответственно.

Адсорбция трех атомов кислорода (рисунок 5.7 б) приводит к еще большему увеличению положительного заряда атомов As_2 (до $+1.54e$), в то время как заряд атомов мышьяка в объеме $InAs$ составляет $-0.6e$. Зарядовое состояние поверхностных атомов индия (In_1) уменьшается в меньшей степени: от $+0.50e$ на чистой поверхности $InAs$ до $+0.87e$ и $+0.76e$ при адсорбции одного и трех атомов кислорода, соответственно.

Анализ парциальных плотностей состояний (ПЭС) приповерхностных атомов показал, что при адсорбции одного атома кислорода основной вклад в состояния в запрещенной зоне $InAs$ вносят атомы индия и мышьяка двух поверхностных слоев полупроводника. Вследствие сильной гибридизации орбиталей мышьяка и кислорода в запрещенной зоне появляются незанятые состояния. Анализ орбитального состава данных состояний показал, что это в основном $p-As$ и $p-O$ состояния с небольшим вкладом s -состояний In (рисунок 5.8 а). Адсорбция трех атомов кислорода приводит к гибридизации между состояниями более глубоких слоев (As_2 , In_3 , As_4) и адсорбированных атомов. Это приводит к появлению пиков плотности состояний атомов In_3 и As_4 , совпадающих по энергии с пиками кислорода (рисунок 5.8 б). В этом случае основной вклад в состояния в запрещенной зоны вносят атомы In_3 и As_4 , т.к. они в данном случае представляют собой поверхностный (образованный атомами индия) и подповерхностный (образованный атомами мышьяка) слои полупроводника на границе раздела кислород (AO)/ $InAs$, соответственно.

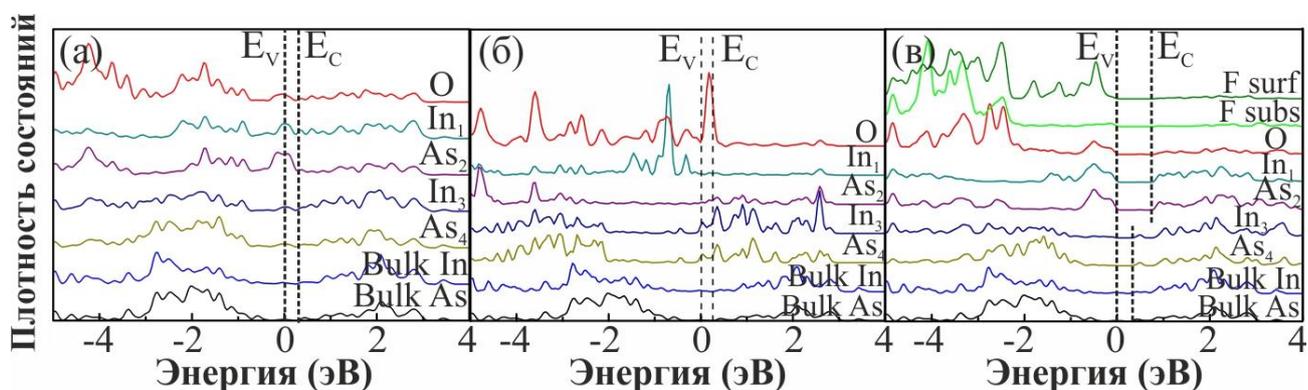


Рисунок 5.8. Парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) в приповерхностной области $InAs(111)A-(1 \times 1)$ при адсорбции одного (а) и 3-х атомов кислорода (б), а также коадсорбции кислорода и фтора в соотношении 3:1 (в).

Распределение разности зарядовой плотности, рассчитанное для структур, описывающих границу раздела ФАО/InAs с низкой плотностью состояний (соотношение $F/O=3$), для которых наблюдается устранение состояний из запрещенной зоны InAs, показывает, что на фторированной границе раздела кислород/InAs, отрицательный заряд накапливается на атомах кислорода и фтора (рисунок 5.7 в). Образование связей As-F во фторированном оксидном слое приводит к увеличению положительного заряда на атомах индия первого (In_1) и третьего (In_3) слоев на $0.7e$ и $0.3e$, соответственно, тогда как атомы мышьяка (As_2), образующие первый слой ФАО, теряют около $1.8e$ по сравнению со значением в объеме (рисунок 5.7 в, зеленая область). Передача заряда на атомы O и F равна $1.02e$ и $0.65-0.70e$, соответственно. Распределение разности зарядовой плотности для рассчитанных структур, хорошо согласующиеся с тенденциями в изменении парциальных ПЭС (рисунка 5.8 в). Они показывают, что связи элементов полупроводника с адсорбатами во фторированном оксидном слое носят, в основном, ионный характер. Это согласуется с данными химического состава ФАО, состоящих из фторидов и оксифторидов индия и мышьяка (Глава 3) и физико-химическими свойствами фторидов. Известно, что кристаллические фториды металлов имеют ионную связь, а увеличение количества фтора в кислородных соединениях увеличивает степень ионности связи [139, 140]. Из рисунка 5.8 (в) также видно, что структура ПЭС подповерхностных слоев InAs (In_3 и As_4) на границе раздела ФАО/InAs незначительно отличается от ПЭС соответствующих атомов в объеме полупроводника. Заряд поверхностных атомов In_3 возрастает до $+0.9e$, тогда как подповерхностный заряд As_4 близок к объемному значению As ($-0.60 e$). Полученные данные показывают, что атомные и электронные структуры поверхностных слоев полупроводника на границе раздела ФАО/InAs практически не отличаются от таких же структур, когда поверхность InAs взаимодействуют только с атомами фтора (рисунок 5.3 б).

Таким образом, проведенные расчёты показали, что фтор, адсорбируясь на поверхностных атомах индия, образующих связи с кислородом, ведет себя отлично от ситуации, когда он адсорбируется над атомами индия, не вовлеченными в связь с кислородом. Очевидно, что механизм образования связи и взаимодействия фтора

с парой In-O-As значительно сложнее, чем при взаимодействии фтора с парой In-As. В последнем случае идет ослабление связи, обусловленное перераспределением заряда между мышьяком и индием и последующим зарядовым переносом на фтор, а в первом случае сам электроотрицательный кислород стремится отобрать заряд у мышьяка и наблюдается конкуренция между двумя электроотрицательными атомами.

§ 5.6. О механизме влияния фтора на электронные свойства границы раздела оксид/InAs

Использование фторсодержащих окислительных сред для улучшения электрофизических свойств границы раздела анодный оксид/InAs(A₃As) [28, 37, 38] было продиктовано успехами, достигнутыми в кремниевой технологии, где введение галогенов (Cl, F) или H в состав окислительной среды обеспечило формирование границы раздела SiO₂/Si с плотностью состояний менее 10¹⁰ эВ⁻¹см⁻² [141-144]. Изучение механизма формирования такой совершенной границы раздела показало, что данный эффект связан с устранением, так называемых, оборванных связей, образующихся на границе раздела SiO₂/Si из-за того, что часть поверхностных атомов кремния не образует связь с кислородом, в результате чего неспаренные электроны локализуются на дефектных атомах кремния [145]. Наличие неспаренных электронов на границе раздела SiO₂/Si было экспериментально доказано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [141-145]. К настоящему времени установлено, что уменьшение плотности состояний связано с насыщением оборванных связей (в основном, P_b центров, схематически представленных на рисунке 5.8) при галогенировании границы раздела SiO₂/Si по экзотермическим реакциям (например, $\equiv Si_3Si\dot{\square} + Cl(F) \rightarrow \equiv Si_3SiCl(F)$) [141, 145, 8]. С энергетической точки зрения данные реакции с галогенами (водородом) приводят к тому, что электронные состояния, локализованные на дефектном атоме Si, переводятся из запрещенной зоны в разрешенные (рисунке 5.9).

Более того, в работе [144] отмечается, что образование связей Si-Cl (F) приводит к разрыву Si-O-Si связи и релаксации напряжений, возникающих на не идеальной границе раздела SiO₂/Si(100). Экспериментально эффект уменьшения механического напряжения на границе раздела SiO₂/Si(100) при галогенировании наблюдался в работе [146].

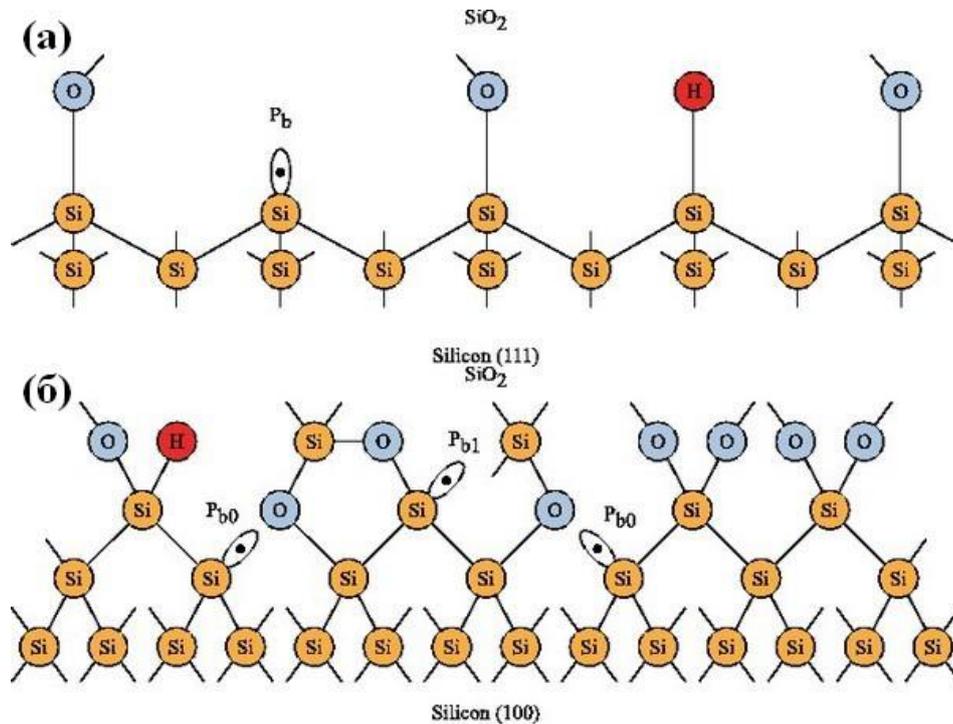


Рисунок 5.8. Схематическое изображение Pb центров (оборванных связей) на границе раздела SiO₂/Si с ориентациями (111) (а) и (100) (б) [145].

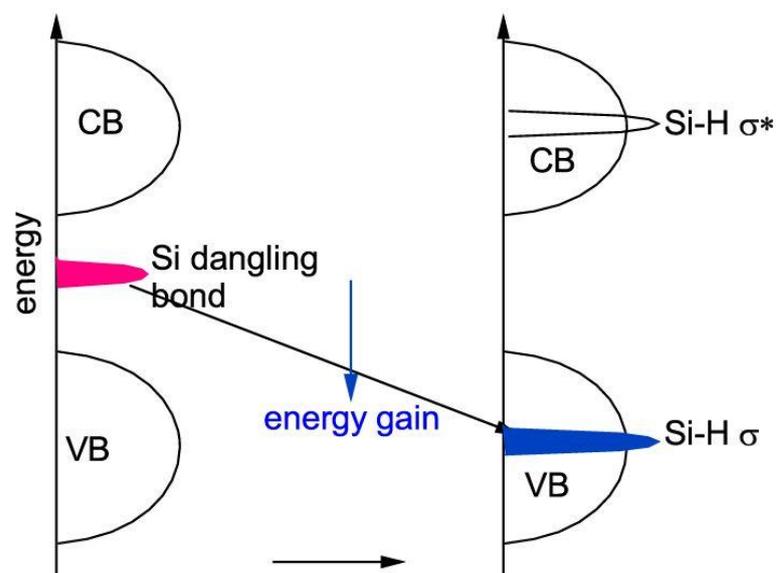


Рисунок 5.9. Изменение энергетического положения электронных состояний оборванной связи Si при насыщении их водородом или галогенами [8].

Очевидно, что механизм электронной пассивации границы раздела диэлектрик/InAs(A_3As), образованной окислением бинарного полупроводника более сложный. Это связано как с большим, по сравнению с Si, количеством дефектов кристаллической решетки полупроводника, состоящей из двух различных элементов [14], так и более сложным строением границы раздела полупроводника с собственным оксидным слоем нестехиометрического состава, состоящем из оксидов элементов полупроводника в различных степенях окисления [9-15, A2, A6].

Согласно приведенным в Главе 1 литературным данным наиболее вероятными источниками интерфейсных состояний являются собственные дефекты на границе раздела оксид/InAs: оборванные связи (dangling bonds, DB) In и As, а также не связующие (σ^*) состояния димеров As-As [8, 14], расчетные энергетические уровни для которых представлены на рисунке 5.9 (а). Отметим, что в данной модели, по аналогии с Si, под оборванными связями подразумеваются неспаренные электроны атомов InAs(A_3B_5), образованные вакансиями кислорода при неполном окислении поверхности полупроводника [14]. Наличие оборванных связей на границе раздела оксид/InAs(A_3B_5) экспериментально (методом ЭПР) не доказано, что, вероятнее всего, связано с их диамагнетизмом [147]. Образование связей As-As объясняется возможным локальным обогащением границы раздела As при окислении из-за большего сродства кислорода к индию, чем мышьяку [14].

Проведенные в работе [14] расчеты, показывают (рисунке 5.10 а), что, состояния индия с оборванной связью (In DB) и σ^* состояния димеров As-As, расположенные более чем на 0.6 эВ выше дна зоны проводимости, не должны оказывать существенного влияния на плотность состояний в запрещенной зоне InAs. В то же время состояния, образованные оборванными связями мышьяка (As DB), расположены вблизи потолка валентной зоны [8, 147] и являются наиболее вероятным источником интерфейсных состояний. Из-за нарушения кристаллического порядка вблизи границы раздела, сопровождающегося изменением длин и углов связей, плотность дефектных состояний должна иметь статистическое распределение по энергии в запрещенной зоне InAs [85, 93, 14], которое схематически показано на рисунке 5.10 (б). Из рисунка видно, что распределение плотности интерфейсных

состояний в запрещенной зоне InAs должно, в основном, определяться распределением состояний оборванных связей мышьяка.

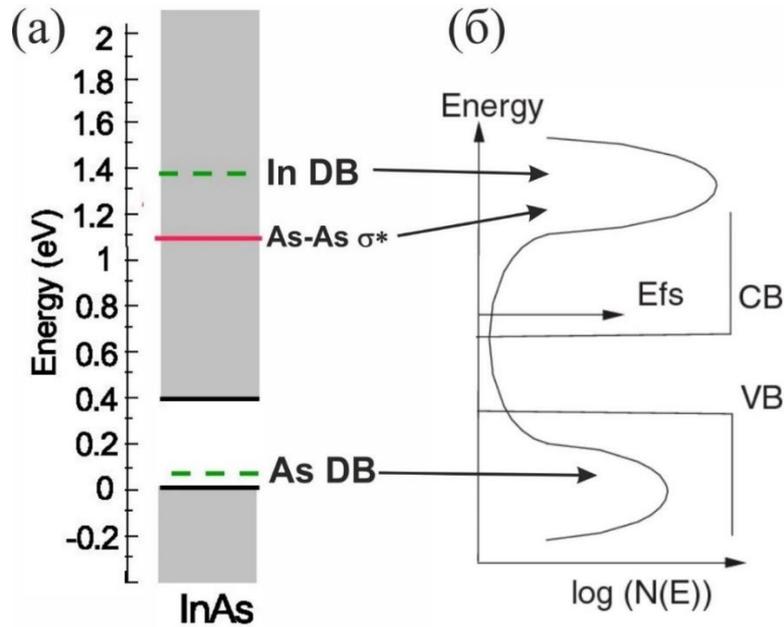


Рисунок 5.10. Расчетные энергетические уровни дефектов оборванных связей (DB) In и As, а также σ^* состояния димера As-As для InAs (a) [8]. Схематическое распределение плотности интерфейсных состояний в запрещенной зоне InAs на границе раздела с собственным оксидом согласно модели Робертсона (б) [14].

Представленные в данной главе результаты, показывают, что взаимодействие кислорода с поверхностью InAs, приводит к появлению дополнительных, по сравнению с чистой поверхностью полупроводника, электронных состояний вблизи E_V , которые локализованы, в основном, на атомах As у поверхности полупроводника за счет сильной гибридизации орбиталей кислорода и мышьяка (рисунок 5.2 а).

Устранение (выталкивание в разрешенные зоны) индуцированных кислородом состояний при фторировании границы раздела оксид/InAs обусловлено существенным уменьшением отрицательного заряда на ближайших к границе раздела атомах As в ФАО при образовании связей F-As(ФАО)-O-In(InAs) и/или As(ФАО)-F-In(InAs) (рисунок 5.5 и 5.11).

Эти результаты согласуются с моделью Луковского [104], в которой высокая плотность состояний при взаимодействии кислорода с поверхностью полупроводников A_3B_5 (InAs) связана с наличием не поделённой пары электронов у атомов

элементов пятой группы в трехвалентном оксиде (для InAs - As_2O_3). Согласно данной модели увеличение степени окисления до 5^+ (увеличение положительного заряда) атома As должно приводить к устранению интерфейсных состояний. Отметим, что экспериментально увеличение степени окисления (увеличение положительного заряда) мышьяка в ФАО (при образовании оксифторидов) по сравнению с АО было показано методом РФЭС (Глава 4, § 4.3).

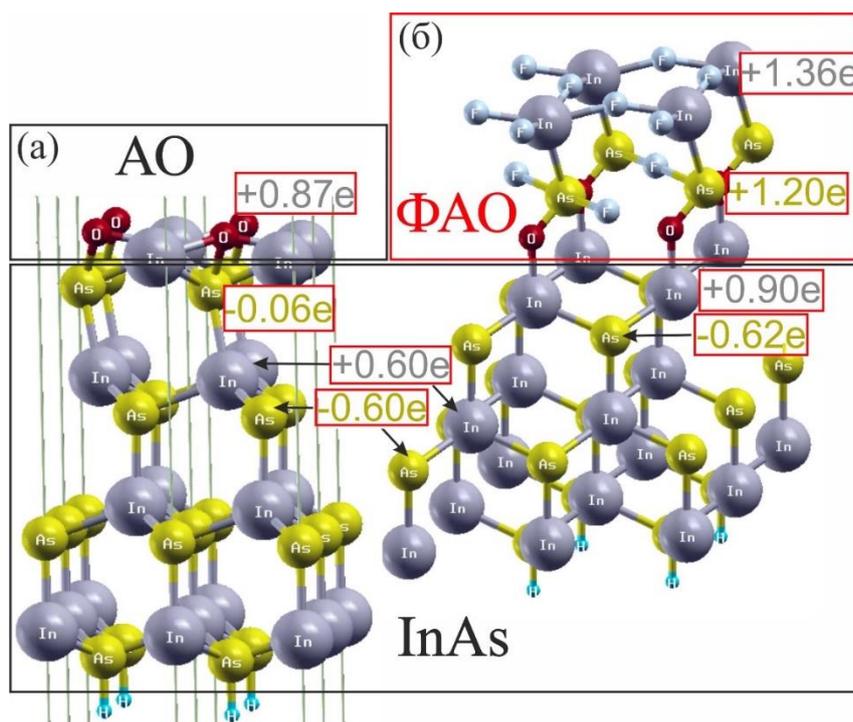


Рисунок 5.10. Зарядовые состояния атомов, рассчитанные по методу Бадера [138], приповерхностных атомов InAs на границе раздела с АО (а) и ФАО (б).

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов, описанных в данной главе, показывают, что плотность состояний на границе раздела собственный оксид/InAs определяется, наряду с собственными дефектами поверхности полупроводника, особенностями химических связей с кислородом, которые вызывают изменение зарядовых состояний атомов полупроводника в оксидном слое вблизи границы раздела.

Также, согласно данным расчетам, образование изовалентной объему структуры приповерхностных атомов полупроводника на границе раздела с оксидом является одним из условий устранения интерфейсных состояний. Это отчетливо демонстрируют результаты расчета зарядового состояния атомов на границе раздела

ФАО/InAs, полученных при коадсорбции кислорода и фтора в соотношении (F/O=3): зарядовые состояния приповерхностных (InAs) атомов In (+0.9e) и As (-0.62e) поверхности полупроводника близки к данным значениям в объеме, которые составляют +0.6e и -0.6e, соответственно (рисунок 5.11 б).

Анализ влияния фтора на атомную структуру приповерхностных слоев InAs при коадсорбции его с кислородом также показывает (рисунок 5.5), что экспериментально обнаруженное увеличение межплоскостного расстояния на границе раздела упорядоченного переходного слоя ФАО и InAs (Глава 4, § 4.2) обусловлено разрывом связей In-As и встраиванием между ними кислорода и/или фтора.

Также важно отметить, влияние атомного строения переходных слоев на границе раздела собственный оксид/InAs на величину D_{it} , поскольку согласно данным работы [111], несоответствие постоянных решеток и возникающая растягивающая деформация на данной границе может приводить к образованию дефектов (интерфейсных состояний). В рамках этих представлений, резкое уменьшение плотности интерфейсных состояний должно неминуемо отразиться на строении границы раздела.

Экспериментальные результаты по строению границ раздела АО/InAs, представленные в Главе 4 (§ 4.2), действительно демонстрируют существенное различие межплоскостных расстояний в объеме InAs (3.5 Å) и в оксидном упорядоченном переходном слое без фтора (2.8-3.3 Å), которое должно приводить к механическому напряжению на данной границе раздела. Фторирование АО, помимо уменьшения D_{it} , сопровождается увеличением всех межплоскостных расстояний в переходном слое на границе раздела ФАО/InAs до значений близких к расстоянию в объеме InAs. При этом лишь первое межплоскостное расстояние примыкающего к объему InAs существенно изменяется при дальнейшем увеличении концентрации фторсодержащего реагента в окислительной среде увеличиваясь не более чем на 0.2-0.3 Å, тогда как остальные межплоскостные расстояния всегда остаются близки к расстоянию в объеме InAs (Глава 4, рисунок 4.6). Другими словами, можно сказать, что фторирование помимо прочего приводит к образованию близкого по

структуре к объему InAs переходного слоя на границе раздела ФАО/InAs, что приводит к существенному снижению механических напряжений. Данный эффект, по-видимому, близок к тому, что наблюдают на границе раздела SiO₂/Si при галогенировании [146].

§ 5.7. Основные результаты и выводы главы 5

В данной главе представлены результаты теоретического изучения влияния фтора на атомную и электронную структуры границы раздела АО/InAs путем моделирования адсорбции и коадсорбции различного количества (от 1 до 3) атомов кислорода и фтора на нереконструированную поверхность InAs(111)A-(1x1) в рамках теории функционала плотности.

Расчеты адсорбции атомов кислорода показали, что они индуцируют дополнительные (по сравнению с чистой поверхностью) состояния в запрещенную зону InAs, которые зависят от позиции адсорбции. При адсорбции одного атома кислорода в наиболее выгодной энергетической позиции, возникающие поверхностных электронных состояний (Γ точка зоны Бриллюэна), локализованы, в основном, на подповерхностных атомах мышьяка. Увеличение количества атомов кислорода приводит к существенным изменениям в атомной структуре приповерхностного слоя InAs за счет проникновения в него кислорода, а также в структуре поверхностных состояний.

Расчеты совместной адсорбции кислорода и фтора показали, что поверхностные состояния, индуцированные адсорбцией кислорода, полностью или частично удаляются из запрещенной зоны при последующей адсорбции атомов фтора. Показано, что существует оптимальное соотношение фтор/кислород (3:1), при котором наблюдается минимальная плотность состояний в запрещенной зоне. При этом данный результат слабо зависит от локальной атомной структуры границы раздела ФАО/InAs.

Анализ распределения электронной плотности при совместной адсорбции кислорода и фтора показал, что устранение индуцированных кислородом состояний происходит за счет увеличения положительного заряда на атомах мышьяка, находящихся вблизи границы раздела, при образовании связей F-As(ФАО)-O-In(InAs) и/или As(ФАО)-F-In(InAs) между оксидным слоем и полупроводником.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод сухого анодного окисления InAs в таунсендовской газоразрядной плазме в среде Ar, O₂, CF₄ при комнатной температуре, обеспечивающий высокую однородность толщины и состава тонких (до 20 нм) анодных слоев по площади без нарушения морфологии поверхности полупроводника.

2. Показано, что введение фторсодержащих реагентов в состав окислительных сред приводит к уменьшению плотности интерфейсных состояний (77К) на границе раздела анодный оксид/InAs(111)A по всей ширине запрещенной зоны более чем на порядок до минимальных значений равных (2-5) 10¹⁰ эВ⁻¹см⁻² не зависимо от толщины фторсодержащего оксида в пределах 4-20 нм.

3. Обнаружено, что на границе раздела анодный оксид/InAs(111)A присутствует структурно упорядоченный переходной слой. Установлено, что фторирование анодного оксида приводит к увеличению межплоскостных расстояний в переходном слое на 0.2-0.7 Å до значений близких к объему InAs, а также его ширины на 1-3 монослоя.

4. Показано, что при фторировании в анодном оксиде происходит замещение кислорода фтором и образование оксифторидов индия (In_xO_yF_z) и мышьяка (As_xO_yF_z) с соотношением O/F, зависящим от состава окислительной среды (способа окисления) и концентрации фторсодержащего реагента. Установлено, что пространственное распределение фтора в анодных слоях имеет колоколообразный вид с максимумом вблизи середины слоя. Обнаружено, что при формировании анодного оксида в кислотном электролите с концентрацией NH₄F 15 г/л формируется бескислородная граница раздела фторсодержащей анодный оксид/InAs(111)A.

5. Установлено, что уменьшение плотности интерфейсных состояний на границе раздела анодный оксид/InAs(111)A при фторировании связано с образованием оксифторидов (фторидов) индия и оксифторидов мышьяка, формирующих широкий (4-5 монослоев) ненапряженный упорядоченный переходного слой.

6. Предложена модель границы раздела фторсодержащий анодный оксид/InAs(111)A с низкой плотностью интерфейсных состояний, согласно которой:

а) устранение индуцированных кислородом состояний в запрещенной зоне на границе раздела собственный оксид/InAs при фторировании происходит за счет образования связей As-F на границе раздела, что приводит к увеличению положительного заряда атомов мышьяка,

б) увеличение межплоскостного расстояния на границе раздела фторсодержащий упорядоченный переходной слой/InAs связано со встраиванием атомов кислорода и/или фтора между анодным слоем и полупроводником с образованием связей As-O(F)-In, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выполнение данной работы было бы невозможно без помощи сотрудников лаборатории физических основ интегральной микроэлектроники. Автор выражает особую благодарность Ковчавцеву Анатолию Петровичу, Левцовой Татьяне Александровне, Вициной Наталье Рэмовне, Кузьмину Николаю Борисовичу, Девятовой Светлане Федоровне и Настовьяку Артему Евгеньевичу.

Отдельная глубокая благодарность Валишевой Наталье Александровне и Терещенко Олегу Евгеньевичу.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Влияние фтора на электрофизические свойства границы раздела анодный оксид/InAs(111)A / М.С. Аксенов, Н.А. Валишева, Т.А. Левцова, О.Е. Терешченко // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – С. 322-326.
<https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27005>
- A2. Oxide-free InAs(111)A interface in metal-oxide-semiconductor structure with very low density of states prepared by anodic oxidation / N.A. Valisheva, M.S. Aksenov, V.A. Golyashov, T.A. Levtsova, A.P. Kovchavtsev, A.K. Gutakovskii, S.E. Khandarkhaeva, A.V. Kalinkin, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, O.E. Tereshchenko // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – P. 161601.
<https://doi.org/10.1063/1.4899137>
- A3. InAs-based metal-oxide-semiconductor structure formation in low-energy Townsend discharge / M.S. Aksenov, A.Yu. Kokhanovskii, P.A. Polovodov, S.F. Devyatova, V.A. Golyashov, A.S. Kozhukhov, I.P. Prosvirin, S.E. Khandarkhaeva, A.K. Gutakovskii, N.A. Valisheva, O. E. Tereshchenko // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 107. – P. 173501. <https://doi.org/10.1063/1.4934745>
- A4. The influence of electron energy quantization in a space-charge region on the accumulation capacitance of InAs metal-oxide-semiconductor capacitor / A.P. Kovchavtsev, A.V. Tsarenko, A.A. Guzev, M.S. Aksenov, V.G. Polovinkin, A.E. Nastovjak, N.A. Valisheva // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 118. – P. 125708.
<https://doi.org/10.1063/1.4931772>
- A5. Fluorine and oxygen adsorption and their coadsorption on the (111) Surface of InAs and GaAs / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, M.S. Aksenov, N.A. Valisheva // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 120. – P. 17491-17500.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05308>
- A6. Passivation mechanism of the native oxide/InAs interface by fluorine / N.A. Valisheva, A.V. Bakulin, M.S. Aksenov, S.E. Khandarkhaeva, S.E. Kulkova // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121. – P. 20744-20750.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03757>

- A7. Influence of quantizing magnetic field and Rashba effect on indium arsenide metal-oxide-semiconductor structure accumulation capacitance, A.P. Kovchavtsev, M.S. Aksenov, A.V. Tsarenko, A.E. Nastovjak, A.G. Pogosov, D.A. Pokhabov, O.E. Tereshchenko, N.A. // *J. Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 123. – P. 173901. <https://doi.org/10.1063/1.5018670>
- A8. М.С. Аксенов, В.А. Голяшов. Исследование влияния фтора на химические и электрофизические свойства границы раздела InAs/анодный окисел. // *Материалы 49-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Новосибирск, 2011. – С. 195.
- A9. Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко, А.П. Ковчавцев, М.С. Аксенов, А.В. Царенко, И.П. Просвирин, А.В. Калинин, С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, В.А. Голяшов. О природе поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик/InAs(111)A // *Тезисы докладов X Российской конференции по физике полупроводников*. Нижний Новгород, 2011. – С. 20.
- A10. N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, A.P. Kovchavcev, M.S. Aksenov, A.V. Kalinkin, I.P. Prosvirin, S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, A.V. Zarenko, V.A. Goljashov. Study of correlation between composition, structure and electronic properties of anodic oxide/InAs (111)A interface. // *Book of abstracts of 13th International conference ISFSI-2011. Prague, 2011.* – P. 17549.
- A11. N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, M.S. Aksenov, A.P. Kovchavchev, A.V. Kalinkin, I.P. Prosvirin, S.E. Kulkova, A.V. Bakulin, T.A. Levtzova, V.A. Goljashov. Influence of chemical composition and atomic structure on electrical characteristics of anodic oxide/InAs (111)A interface. // *Book of abstracts VII International conference on semiconductor surface passivation SSP-2011. Krasow, 2011.* – P. 33.
- A12. М.С. Аксенов. Пассивация поверхности InAs(111)A анодными слоями, выращенными в кислотном электролите. // *Материалы 50-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Новосибирск, 2012. – С. 5.

- A13. O.E. Tereshchenko, M.S. Aksenov, A.Yu. Shirokov, P.A. Polovodov, A.Yu. Kokhanovsky, N.A. Valisheva, V.A. Goljashov, T.A. Levtsova. Formation of InAs(111)A MOS-structures in low-energy Townsend discharge with very low density of interface states. // Abstract of 14th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-14). Gyeongju, 2013. – P.33.
- A14. Н.А. Валишева, М.С. Аксенов, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова, А.В. Бакулин. Влияние фтора на атомную и электронную структуру границы раздела оксид/InAs(111)A. // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников (Полупроводники-2013). Санкт-Петербург, 2013. – С. 187.
- A15. М.С. Аксенов, А.Ю. Широков, О.Е. Терещенко, П.А. Половодов, Н.А. Валишева. Формирование границы раздела анодный оксид/InAs в газоразрядной плазме. // Тезисы докладов конференции и школы молодых учёных по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур посвящённые 50-летию образования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Новосибирск, 2014. – С. 47.
- A16. М.С. Аксенов, Н.А. Валишева, Т.А. Левцова, А.Ю. Широков, В.А. Голяшов, С.Е. Хандархаева, О.Е. Терещенко. Пассивация поверхности InAs(111)A при анодном окислении во фторсодержащих средах. // Тезисы докладов VI-й Всероссийской конференции молодых ученых «Микро-, нанотехнологии и их применение» им. Ю.В. Дубровского. Черноголовка, 2014. – С. 8.
- A17. M.S. Aksenov, A.Yu. Shirokov, V.A. Goljashov, S.E. Khandarkhaeva, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, O.E. Tereschenko, N.A. Valisheva, Passivation mechanism of dielectric/InAs interface by fluorinated anodic oxide layer. // Abstract of Japan-Russia Joint Seminar «Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure». Sendai, 2015. – P. 48.
- A18. М.С. Аксенов, А.Ю. Широков, В.А. Голяшов, С.Е. Хандархаева, А.К. Гутаковский, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова, Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко. Пассивация поверхности InAs фтором при сухом окислении в таунсендовском

разряде. // Тезисы докладов XII-й Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники-2015». Звенигород, 2015. – С. 140.

- A19. А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова, М.С. Аксенов, Н.А. Валишева. Компьютерное моделирование границ раздела полупроводник $A^{III}B^V$ /собственный оксид с низкой плотностью интерфейсных состояний // Сборник тезисов Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций». Томск, 2016. – С. 289–290.
- A20. Пат. 2611690 Российская Федерация, МПК Н 01 21/3105. Способ изготовления МДП-структур на основе InAs / О.Е. Терещенко, Н.А. Валишева, С.Ф. Девятова, М.С. Аксенов; заявитель и патентообладатель Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФП СО РАН). – №2015157446; заявл. 31.12.2015; опубл. 28.02.2017, Бюл. №7. – 28 с.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oktyabrsky S. Fundamentals of III-V semiconductor MOSFETs / S. Oktyabrsky, D. Ye. Peide. – New York: Springer, 2010. – 445 с.
2. Dayeh S.A. Electron transport in indium arsenide nanowires / S.A. Dayeh // *Semicond. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 25. – P. 024004.
3. Vertical InAs Nanowire Wrap Gate Transistors with $f_t > 7$ GHz and $f_{max} > 20$ GHz / M. Egard, S. Johansson, A.-C. Johansson, K.-M. Persson, A.W. Dey, B.M. Borg, C. Thelander, L.-E. Wernersson and E. Lind // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 809–812.
4. Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона / В.Н. Овсяк, Г.Л. Курышев, Ю.Г. Сидоров [и др.]. – Новосибирск: Наука, 2001. – 376 с.
5. Meier G. Field effect in InAs/permalloy hybrid transistors / G. Meier, T. Matsuyama, and U. Merkt // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 125327.
6. Lamari S. Effect of the doping concentration on the zero-field spin splitting and Rashba parameter in a p-InAs MOSFET / S. Lamari // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 165329.
7. Control of Spin Precession in a Spin-Injected Field Effect Transistor / H.C. Koo, J. H. Kwon, J. Eom, J. Chang, S. H. Han, M. Johnson // *Science* – 2009. – Vol. 325. – P. 1515.
8. Robertson J. Defect state passivation at III-V oxide interfaces for complementary metal-oxide-semiconductor devices. / J. Robertson, Y. Guo, L. Lin // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 117. – P. 112806.
9. Interfacial chemistry of oxides on $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ and implications for MOSFET application / C.L. Hinkle, E.M. Vogel, P.D. Ye, R.M. Wallace // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 15. – P. 188-207.
10. Berchenko N.N. The chemistry of the compound semiconductor-intrinsic insulator interface / N.N. Berchenko and Yu.V. Medvedev // *Russ. Chem. Rev.* – 1994. – Vol. 63. – P. 623-639.

11. Wilmsen C.W. Oxide layer on III-V compound semiconductors / C.W. Wilmsen // *Thin Solid Films*. – 1976. – Vol. 39. – P. 105-117.
12. Wilmsen C.W. Single- and double-layer insulator metal-oxide-semiconductor capacitors on indium arsenide / C.W. Wilmsen, L.G. Meiners, and D.A. Collins // *Thin Solid Films*. – 1977. – Vol. 46. – P. 331-337.
13. Lucovsky G. Local atomic order in native III–V oxides / G. Lucovsky, R.S. Bauer. // *J. Vac. Sci.&Technol.* – 1980. – Vol. 17. – P. 946-951.
14. Robertson J. Model of interface states at III-V oxide interfaces / J. Robertson // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 152104.
15. Houssa M. Universal stress-defect correlation at (100) semiconductor/oxide interfaces / M. Houssa, M. Scarrozza, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 141901.
16. Широков А.А. Перезарядка ловушек в анодном оксиде InAs / А.А. Широков, Ю.Н. Усов, И.С. Захаров // *Неорганические материалы* – 1984. – Т. 20. – С. 1081-1084.
17. Влияние свойств границы раздела и глубоких уровней в запрещенной зоне на вольт-фарадные характеристики МДП структур на арсениде индия / Н.А. Корнюшкин, Н.А. Валишева, А.П. Ковчавцев, Г.Л. Курышев // *Физика и техника полупроводников* – 1996. – Т. 30. – С. 914-917.
18. Effects of wet chemical and trimethyl aluminum treatments on the interface properties in atomic layer deposition of Al₂O₃ on InAs / H.-D. Trinh, E.Y. Chang, Y.-Y. Wong, C.-C. Yu, C.-Y. Chang, Y.-C. Lin, H.-Q. Nguyen, B.-T. Tran // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 49. – P. 111201.
19. Reduction of native oxides on InAs by atomic layer deposited Al₂O₃ and HfO₂ / R. Timm, A. Fian, M. Hjort, C. Thelander, E. Lind, J. N. Andersen, L.-E. Wernersson, and A. Mikkelsen // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 132904.
20. Al₂O₃/InAs metal-oxide-semiconductor capacitors on (100) and (111)B substrates / J. Wu, E. Lind, R. Timm, M. Hjort, A. Mikkelsen, L.-E. Wernersson // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 132905.

21. Курышев Г.Л. Электронные свойства структур металл-диэлектрик-полупроводник на основе InAs / Г.Л. Курышев, А.П. Ковчавцев, Н.А. Валишева // Физика и техника полупроводников – 2001. – Т. 35. – С. 1111-1119.
22. Электрофизические свойства МДП-структур InAs-SiO₂-In₂O₃ с модифицированной границей раздела / Н.А. Валишева, А.А. Гузев, А.П. Ковчавцев, Г.Л. Курышев, Т.А. Левцова, З.В. Панова // Микроэлектроника – 2009. – Т. 38. – С. 99-106.
23. The 1x384 hybrid linear infrared focal plane arrays on InAs MOS structure for spectrometric applications / V.M. Bazovkin, N.A. Valisheva, A.A. Guzev, V.M. Efimov, A.P. Kovchavtsev, G.L. Kuryshev, I.I. Lee, A.S. Stroganov // Proc. SPIE. – 2003. – Vol. 5126. – P. 118.
24. Многоэлементные гибридные ИК ФПУ на основе приборов с зарядовой инжекцией. Ч. II. Тепловизионные системы с элементами на InAs / И.И. Ли, В.М. Базовкин, Н.А. Валишева, А.А. Гузев, В.М. Ефимов, А.П. Ковчавцев, Г.Л. Курышев, В.Г. Половинкин, А.С. Строганов, А.В. Царенко // Автометрия – 2007. – Т. 43. – С. 36-49.
25. The focal plane array based on MIS-photodiodes on InAs for pulse optical data registration / I.I. Lee, V.M. Bazovkin, N.A. Valisheva, A.A. Guzev, V.M. Efimov, A.P. Kovchavtsev, G.L. Kuryshev, V.G. Polovinkin, // Proc. SPIE. – 2007. – Vol. 6636. – P. 663607.
26. Файнштейн С.М. Обработка и защита поверхности полупроводниковых приборов / С.М. Файнштейн. – Москва: Энергия, 1970. – 296 с.
27. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Ч.1 / С. Зи. – Москва: Мир, 1984. – 455 с.
28. Ковчавцев А.П. Структуры металл-диэлектрик полупроводник на основе арсенида индия: дис. д-ра. физ.-мат. наук.: 21.10.03 / А.П. Ковчавцев. – Новосибирск, 2003. – 383 с.
29. Surface and interface states on GaAs(110): Effects of atomic and electronic rearrangements / W.E. Spicer, P. Pianetta, I. Lindau, P.W. Chye // J. Vac. Sci. Technol. – 1977 – Vol. 14. – P. 885-893.

30. Бессолов В.Н. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников $A^{III}B^V$. Обзор. / В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев // ФТП – 1998. – Т. 32. – С. 1281-1299.
31. Green A.M. Do we need a new methodology for GaAs passivation? / A.M. Green, W.E. Spicer // J. Vac. Sci. Technol. A – 1993. – Vol. 11. – P. 1061-1068.
32. Clean reconstructed InAs(111) A and B surfaces using chemical treatments and annealing / O.E. Tereshchenko, D. Paget, A.C.H. Rowe, V.L. Berkovits, P. Chiaramia, B.P. Doyle, S. Nannarone // Surf. Sci. – 2009. – Vol. 63. – P. 518-522.
33. Сорокин И.И. Получение и свойства анодных окисных пленок на InAs / И.И. Сорокин, В.И. Козлов // Неорг. материалы. – 1979. – Т. 15. – С. 537-538.
34. Широков А.А. Электрофизические свойства МДП-структур на основе арсенида индия / А.А. Широков, Е.А. Маркова, И.С. Захаров // Неорг. материалы. – 1982. – Т. 18. – С. 1459-1463.
35. Лоскутова Е.А. Особенности электрофизических и фотоэлектрических характеристик МОП-структур из InAs / Е.А. Лоскутова, В.Н. Давыдов, Т.Д. Лезина // Микроэлектроника. – 1985. – Т. 14. – С. 134-139.
36. Определение спектра поверхностных состояний на границе раздела InAs-анодный окисел методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней / Е.А. Лоскутова, А.А. Гринсон, В.Н. Давыдов, А.А. Гуткин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – Т. 10. – С. 36-40.
37. Сорокин И.Н. Влияние ионов фтора на рост и свойства анодных оксидных слоев арсенида индия / И.Н. Сорокин, Л.Н. Гатько // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1985. – Т. 21. – С. 537.
38. Давыдов В.И. Влияние фтора на свойства систем оксид-полупроводниковое соединение $A^{III}B^V$ / В.Н. Давыдов, Е.А. Лоскутова, И.И. Фефелова // Микроэлектроника. – 1986. – Т. 15. – С. 455-459.
39. Левцова Т.А. Электрохимическое окисление арсенида индия в аммиачно-гликолевом электролите с фторидом аммония / Т.А. Левцова, В.В. Ковкин, Н.А. Валишева // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – С. 1646-1651.

40. Effect of nitriding on surface charge densities in anodic oxide-InAs structures / V.S. Slavnikov, N.S. Nesmelov, M.M. Slavnikova, L.P. Potselueva // Russ. Phys. J. – 1999. – Vol. 42. – P. 125.
41. Ammonia plasma passivation of GaAs in downstream microwave and radio-frequency parallel plate plasma reactors / E.S. Aydil, K.P. Giapis, R.A. Gottscho, V.M. Donnelly, E. Yoon // Sci. Technol. B – 1993. – Vol. 11. – P. 195-205.
42. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд: учебное пособие / Б.А. Князев. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2003. – 290 с.
43. Modification of GaAs surface by low-current Townsend discharge / E.L. Gurevich, S. Kittel, R. Hergenroder, Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, V.A. Tolmachev, A.V. Ankudinov, J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P. 275302.
44. А.с. 1604097 СССР, МПК Н 01 L 21/31. Способ получения структур диэлектрик-арсенид индия / Соловьев А.П., Валишева Н.А., Мараховка И.И., Парм И.О., Смирнов С.Ю. (СССР). – №4694297/31-25; заявлено 24.05.89; опублик. 01.06.90, Бюл. №324. – 4 с.
45. Кеслер В.Г. Изучения процесса окисления InAs в плазме тлеющего разряда с использованием метода РФЭС *in situ* / В.Г. Кеслер // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. – С. 156-164.
46. МДП-фотодиод с туннельно-прозрачным слоем окисла на основе InAs / В.Г. Кеслер, А.А. Гузев, А.П. Ковчавцев, А.В. Царенко, З.В. Панова // Автометрия. – 2014. – Т. 50. – С. 105-115.
47. Юбилейный сборник избранных трудов Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (1964-2014) / отв. ред. А.В. Латышев, А.В. Двуреченский, А.Л. Асеев. – Новосибирск: Параллель, 2014. – 844 с.
48. Формирование анодных слоев на InAs(111)A. Исследование химического состава / Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко, И.П. Просвирин, А.В. Калинин, В.А. Голяшов, Т.А. Левцова, В.И. Бухтияров // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – С. 569-575.

49. Tiwari S. Unpinned GaAs MOS capacitors and transistors / S. Tiwari, S.L. Wright, J. Batey // *IEEE Electron Device Lett.* – 1988. – Vol. 9. – P. 488-490.
50. GaAs MIS structures with SiO₂ using a thin silicon interlayer / G.G. Fountain, S.V. Hattangady, D.J. Vitkavage, R.A. Rudder, R.J. Markunas // *Electron. Lett.* – 1988. – Vol. 24. – P. 1134-1135.
51. GaAs and In_{0.53}Ga_{0.47}As MIS structures having an ultrathin pseudomorphic interface control layer of Si prepared by MBE / H. Hasegawa, M. Akazawa, K. Matsuzaki, H. Ishii, H. Ohno // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 27. – P. L2265.
52. Hasegawa H. Interface models and processing technologies for surface passivation and interface control in III–V semiconductor nanoelectronics / H. Hasegawa, M. Akazawa. // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 8005-8015.
53. A study of metal-oxide-semiconductor capacitors on GaAs, In_{0.53}Ga_{0.47}As, InAs and InSb substrates using a germanium interfacial passivation layer / H.-S. Kim, I. Ok, M. Zhang, F. Zhu, S. Park, J. Yum, H. Zhao, Jack C. Lee, Prashant Majhi, N. Goel, W. Tsai, C. K. Gaspe, and M. B. Santos // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 062111.
54. Jewett S.A. Wet-chemical passivation of InAs: toward surfaces with high stability and low toxicity / S.A. Jewett, A. Ivanisevic // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45. – P. 1451-1459.
55. Structures and electronic states of InAs(001) and (111)B surfaces passivated with sulfur studied by AES, LEED, UPS, XPS, and IPES / Y. Fukuda, S. Ichikawa, M. Shimomura, N. Sanada, Y. Suzuki // *Vacuum.* – 2002. – Vol. 67. – P. 37-41.
56. Universal passivation effect of (NH₄)₂S_x treatment on the surface of III-V compound semiconductors / H. Oigawa, J.F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 30. – P. L322–L325.
57. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on InAs / D.Y. Petrovykh, J.C. Smith, T.D. Clark, R. Stine, L.A. Baker, L.J. Whitman // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25. – P. 12185–12194.

58. Eftekhari G. The effect of sulfur passivation and rapid thermal annealing on the properties of InAs MOS structures with the oxide layer deposited by reactive sputtering / G. Eftekhari // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1997. – Vol. 161. – P. 571-576.
59. Role of molecular surface passivation in electrical transport properties of InAs nanowires / Q. Hang, F. Wang, P.D. Carpenter, D. Zemlyanov, D. Zakharov, E.A. Stach, W.E. Buhro, D.B. Janes // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 49-55.
60. Deposition of HfO₂ on InAs by atomic-layer deposition / D. Wheeler, L.-E. Wernersson, L. Fröberg, C. Thelander, A. Mikkelsen, K.-J. Weststrate, A. Sonnet, E.M. Vogel, A. Seabaugh // *Microelectron. Eng.* – 2009. – Vol. 86. – P. 1561-1563.
61. Study of the inversion behaviors of Al₂O₃/In_xGa_(1-x)As metal-oxide-semiconductor capacitors with different In contents / Y.-C. Wu, Y.C. Edward, Y.-C. Lin, C.-C. Kei, M.K. Hudait, M. Radosavljevic, Y.-Y. Wong, C.-T. Chang, J.-C. Huang, S.-H. Tang // *Sol. Stat. Electron.* – 2010. – Vol. 54. – P. 37-41.
62. Effects of wet chemical and trimethyl aluminum treatments on the interface properties in atomic layer deposition of Al₂O₃ on InAs / H.-D. Trinh, E.Y. Chang, Y.-Y. Wong, C.-C. Yu, C.-Y. Chang, Y.-C. Lin, H.-Q. Nguyen, B.-T. Tran // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 49. – P. 111201.
63. Watanabe Y. Anomalous downward band bending induced by selenium passivation of MBE-grown InAs(001) surfaces / Y. Watanabe, F. Maeda // *Appl. Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 117-118. – P. 735-738.
64. Kunig E.H. Analysis of an InAs thin film transistor / E.H. Kunig // *Solid-St. Electron.* – 1968. – Vol. 11. – P. 335-342.
65. Schwartz R.J. Capacitance voltage measurements on n-type InAs MOS diodes / R.J. Schwartz, R.C. Dockerty and H.W. Thompson, JR. // *Solid-St. Electron.* – 1971. – Vol. 14. – P. 115-124.
66. The improvement of the SiO₂/InAs interface properties with the aid of fast electron irradiation in a direct current sputter deposition system / I.O. Parm, Y. Roh, B. Hong, C. S. Park, J. Yi // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 172. – P. 295-300.
67. Terao H. Interface properties of InAs-MIS structures and their application to FET / H. Terao, T. Ito, and Y. Sakai // *Electric. Eng. Jpn.* – 1974. – Vol. 94. – P. 127-132.

68. Properties of InAs metal-oxide-semiconductor structures with atomic-layer deposited Al₂O₃ dielectric / N. Li, E.S. Harmon, J. Hyland, D.B. Salzman, T.P. Ma, Y. Xuan, P.D. Ye // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 143507.
69. Passlack M. *C-V* and *G-V* characterization of *in-situ* fabricated Ga₂O₃/GaAs interfaces for inversion/accumulation device and surface passivation applications / M. Passlack, M. Hong, J. P. Mannaerts // *Solid State Electron.* – 1996. – Vol. 39. – P. 1133-1136.
70. Al₂O₃/InAs metal-oxide-semiconductor capacitors on (100) and (111)B substrates / J. Wu, E. Lind, R. Timm, M. Hjort, A. Mikkelsen, L.-E. Wernersson // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 132905.
71. InAs MOS devices passivated with molecular beam epitaxy-grown Gd₂O₃ dielectrics / C.A. Lin, M.L. Huang, P.-C. Chiu, H.-K. Lin, J.-I. Chyi, T.H. Chiang, W.C. Lee, Y.C. Chang, Y.H. Chang, G.J. Brown, J. Kwo, and M. Hong // *J. Vac. Sci. Technol. B.* –2012. – Vol. 30. – P. 02B118.
72. InAs hole inversion and bandgap interface state density of $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ at HfO₂/InAs interfaces / C.H. Wang, S.W. Wang, G. Doornbos, G. Astromskas, K. Bhuwalka, R. Contreras-Guerrero, M. Edirisooriya, J.S. Rojas-Ramirez, G. Vellianitis, R. Oxland, M.C. Holland, C.H. Hsieh, P. Ramvall, E. Lind, W.C. Hsu, L.-E. Wernersson, R. Droopad, M. Passlack, C.H. Diaz // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – P. 143510.
73. Influences of surface reconstruction on the atomic-layer-deposited HfO₂/Al₂O₃/n-InAs metal-oxide-semiconductor capacitors / H.-Y. Lin, S.-L. Wu, C.-C. Cheng, C.-H. Ko, C. H. Wann, Y.-R. Lin, S.-J. Chang, T.-B. Wu // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 123509.
74. Astromskas G. Transient studies on InAs/HfO₂ nanowire capacitors / G. Astromskas, K. Storm, L.-E. Wernersson // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 013501.
75. Gate stack engineering and thermal treatment on electrical and interfacial properties of Ti/Pt/HfO₂/InAs pMOS capacitors / C.-Y. Chien, J.-W. Hsu, P.-C. Chiu, J.-I. Chyi, P.-W. Li // *Act. Pass. Electronic Comp.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 729328.

76. InAs hole inversion and bandgap interface state density of $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ at HfO₂/InAs interfaces / C.H. Wang, S.W. Wang, G. Doornbos, G. Astromskas, K. Bhuwalka, R. Contreras-Guerrero, M. Edirisooriya, J.S. Rojas-Ramirez, G. Velianitis, R. Oxland, M.C. Holland, C.H. Hsieh, P. Ramvall, E. Lind, W.C. Hsu, L.-E. Wernersson, R. Droopad, M. Passlack, C.H. Diaz // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103. – P. 143510.
77. LaLuO₃ as a high-*k* gate dielectric for InAs nanowire structures / C. Volk, J. Schubert, M. Schnee, K. Weis, M. Akabori, K. Sladek, H. Hardtdegen and Th. Schäpers // *Semicond. Sci. Tech.* – 2010. – Vol. 25. – P. 085001.
78. Ye L. Indium diffusion and native oxide removal during the atomic layer deposition (ALD) of TiO₂ films on InAs(100) surfaces / L. Ye, T. Gougousi // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – Vol. 5. – P. 8081-8087.
79. Henegar A.J. Native oxide transport and removal during the atomic layer deposition of Ta₂O₅ on InAs(100) surfaces / A.J. Henegar, T. Gougousi // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2016. – Vol. 34. – P. 031101.
80. Reduction of native oxides on InAs by atomic layer deposited Al₂O₃ and HfO₂ / R. Timm, A. Fian, M. Hjort, C. Thelander, E. Lind, J. N. Andersen, L.-E. Wernersson, and A. Mikkelsen // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 132904.
81. Self-cleaning and surface chemical reactions during hafnium dioxide atomic layer deposition on indium arsenide / R. Timm, A.R. Head, S. Yngman, J.V. Knutsson, M. Hjort, S.R. McKibbin, A. Troian, O. Persson, S. Urpelainen, J. Knudsen, J. Schnadt, A. Mikkelsen // *Nature Communications.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1412.
82. Tamm I. Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen / I. Tamm // *Phys. Z. Sowjetunion.* – 1932. – Vol. 1. – P. 733.
83. Shockley W. On the Surface States Associated with a Periodic Potential / W. Shockley // *Phys. Rev.* – 1939. – Vol. 56. – P. 317-323.
84. Mönch W. Semiconductor surfaces and interfaces / W. Mönch. – Berlin: Springer, 2001. – 548 p.

85. Hasegawa H. Interface models and processing technologies for surface passivation and interface control in III–V semiconductor nanoelectronics / H. Hasegawa, M. Akazawa // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 8005-8015.
86. Гуртов В.А. Твердотельная электроника / В.А. Гуртов. – Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. – 312 с.
87. Weber J.R. Intrinsic and extrinsic causes of electron accumulation layers on InAs surface / J.R. Weber, A. Janotti, C.G. Van de Walle // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 192106.
88. Van Laar J. Electronic surface properties of Ga and In containing III–V compounds / J. van Laar, A. Huijser, T.L. van Rooy // *J. Vac. Sci. Tech.* – 1977. – Vol. 14. – P. 894-898.
89. Noguchi M. Intrinsic electron accumulation layers on reconstructed clean InAs(100) surfaces / M. Noguchi, K. Hirakawa, T. Ikoma // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 66. – P. 2243-2246.
90. Karlsson H.S. Electron accumulation at the InAs (110) cleavage surface / H.S. Karlsson, R. Viselga, U.O. Karlsson // *Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 402-404. – P. 590-594.
91. New and unified model for Schottky barrier and III-V insulator interface state formation / W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, I. Lindau // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1979. – Vol. 16. – P. 1422-1433.
92. Unified mechanism for Schottky-barrier formation and III-V oxide interface states / W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C. Y. Su, P. Chye // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 44. – P. 420-423.
93. Hasegawa H. On the electrical properties of compound semiconductor interfaces in metal/insulator/semiconductor structure and the possible origin of interface states / H. Hasegawa, T. Sawada // *Thin Sol. Films.* – 1983. – Vol. 103. – P. 119-140.
94. Hasegawa H. Unified disorder induced gap state model for insulator-semiconductor and metal-semiconductor interfaces / H. Hasegawa, H. Ohno // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1986. – Vol. 4. – P. 1130-1138.

95. Surface passivation of III–V semiconductors for future CMOS devices – Past research, present status and key issues / H. Hasegawa, M. Akazawa, A. Domanowska, B. Adamowicz // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 5698-5707.
96. Tejedor C. The metal-semiconductor interface: Si (111) and zincblende (110) junctions / C. Tejedor, F. Flores, E. Louis // *J. Phys. C.* – 1977. – Vol. 10. – P. 2163-2177.
97. Tersoff J. Schottky barrier heights and the continuum of gap states / J. Tersoff // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – Vol. 52. – P. 465-468.
98. Cardona M. Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors / M. Cardona, N.E. Christensen // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – P. 6182-6194.
99. Mönch W. Empirical tight-binding calculation of the branch-point energy of the continuum of interface-induced gap states / W. Mönch // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 80. – P. 5076-5082.
100. Thermal oxidation of InAs and characterization of the oxide film / M. Yamaguchi, N. Yamamoto, H. Sugiura, C. Uemura. // *Thin Solid Films.* – 1981. – Vol. 92. – P. 361-370.
101. Walpole J.N. Capacitance-voltage characteristics of metal barriers on p-PbTe and p-InAs: Effect of the inversion layer / J.N. Walpole, K.W. Nill. // *J. Appl. Phys.* – 1971. – Vol. 42. – P. 5609-5617.
102. Mead C.F. Fermi level position at semiconductor surfaces / C.F. Mead, W.G. Spitzer // *Phys. Rev. Lett.* – 1963. – Vol. 10. – P. 471-472.
103. Freeouf I.L. Schottky barriers: An effective work function model / I.L. Freeouf, I.M. Woodall // *Appl. Phys. Lett.* – 1981. – Vol. 39. – P. 727-729.
104. Lucovsky G. Local atomic order in native III–V oxides / G. Lucovsky, R.S. Bauer // *J. Vac. Technol.* – 1980. – Vol. 17. – P. 946-951.
105. Lucovsky G. A chemical bonding model for the native oxides of the III–V compound semiconductors / G. Lucovsky // *J. Vac. Technol.* – 1980. – Vol. 19. – P. 456-462.

106. Weber J.R. Intrinsic and extrinsic causes of electron accumulation layers on InAs surface / J.R. Weber, A. Janotti, C.G. Van de Walle // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 192106.
107. First-principles study of GaAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ surface oxidation and passivation with H, Cl, S, F, and GaO / W. Wang, G. Lee, M. Huang, R.M. Wallace, K. Cho // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107. – P. 103720.
108. Адсорбция хлора на поверхность InAs(001) / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова // *Физика и техника полупроводников.* – 2011. – Т. 45. – С. 23-31.
109. Еремеев С.В. Изменение электронных свойств поверхности InAs(111)А при адсорбции кислорода и фтора / С.В. Еремеев, Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова // *Физика и техника полупроводников.* – 2012. – Т. 46. – С. 53-59.
110. The peculiarities of halogens adsorption on $A_3B_5(001)$ surface / A. Bakulin, S. Kulkova, O. Tereschenko, A. Shaposnikov, I. Smolin // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2015. – Vol. 77. – P. 012002.
111. Universal stress-defect correlation at (100)semiconductor/oxide interfaces / M. Houssa, M. Scarrozza, G. Pourtois, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 141901.
112. Well-ordered (100) InAs surfaces using wet chemical treatments / O.E. Tereshchenko, E. Placidi, D. Paget, P. Chiaradia, A. Balzarotti // *Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 570. – P. 237-244.
113. Clean reconstructed InAs(111) A and B surfaces using chemical treatments and annealing / O.E. Tereshchenko, D. Paget, A.C.H. Rowe, V.L. Berkovits, P. Chiaradia, B.P. Doyle, S. Nannarone // *Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 5. – P. 518-522.
114. Terman L.M. An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes / L.M. Terman // *Sol. St. Electron.* – 1962. – Vol. 603. – P. 285-299.
115. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method/ P.E. Blöchl // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 17953-17979.

116. Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, J. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 1758-1775.
117. Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – P. 558-561.
118. Kresse G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – Vol. 6. – P. 15-50.
119. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865-3868.
120. Heyd J. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional / J. Heyd, G.E. Scuseria // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 121. – P. 1187-1192.
121. Screened hybrid density functionals applied to solids / J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Ángyán // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 124. – P. 154709.
122. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13. – P. 5188- 5192.
123. Бакулин А.В. Использование метода гибридного функционала для расчета электронной структуры полупроводниковых соединений A_3B_5 / А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2016. – Т. 57. – С. 122- 124.
124. Phelps A.V. Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons / A. V. Phelps, Z. Lj. Petrović // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 8. – P. R21-R44.
125. Gas breakdown and secondary electron yields / D. Marić, M. Savić, J. Sivoš, N. Škoro, M. Radmilović-Radjenović, G. Malović, Z. Lj. Petrović // *Eur. Phys. J. D* – 2014. – Vol. 68. – P. 155.
126. Phelps A.V. Oscillations of low-current electrical discharges between parallel-plane electrodes. III. Models / A.V. Phelps, Z.Lj. Petrović, B.M. Jelenković // *Phys. Rev. E.* – 1993. – Vol. 47. – P. 2825-2838.

127. Gallo C.F. Coronas and gas discharges in electrophotography: A Review / C.F. Gallo // *IEEE Transactions on Industry Applications*. – 1975. – Vol. IA-11. – P. 739-748.
128. Glow discharge in singlet oxygen / N.P. Vagin, A.A. Ionin, Yu.M. Klimachev, I.V. Kochetov, A.P. Napartovich, D.V. Sinitsyn, N.N. Yuryshev // *Plasma Phys. Rep.* – 2003. – Vol. 29. – P. 236-245.
129. Application of selective chemical reaction concept for controlling the properties of oxides on GaAs / R.P.H. Chang, J.J. Coleman, A.J. Polak, L.C. Feldman, C.C. Chang // *Appl. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 34. – P. 237-238.
130. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд: учебное пособие / Б.А. Князев. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2003. – 290 с.
131. Petrović Z.Lj. Oscillations of low-current electrical discharges between parallel-plane electrodes. I. dc discharges / Z.Lj. Petrović, A.V. Phelps // *Phys. Rev. E* – 1993. – Vol. 47. – P. 2806-2815.
132. Petrović Z.Lj. Temporal and constriction behavior of low-pressure, cathode-dominated argon discharges / Z.Lj. Petrović, A.V. Phelps // *Phys. Rev. E*. – 1997. – Vol. 56. – P. 5920-5931.
133. Measurements and analysis of excitation coefficients and secondary electron yields in Townsend dark discharges / G. Malović, A. Strinić, S. Živanov, D. Marić, Z.Lj. Petrović // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 12. – P. S1-S7.
134. Influence of the cathode surface conditions on V–A characteristics in low-pressure nitrogen discharge / S. Gocić, N. Škoro, D. Marić, Z.Lj. Petrović // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 23. – P. 035003.
135. Powder Diffraction File (PDF-2) [Электронный ресурс]. – International Centre for Diffraction Data, 2011. – Режим доступа: <http://www.icdd.com/index.php/pdf-2/html>.
136. Composition and morphology of fluorinated anodic oxides on InAs (111)A surface / N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, I.P. Prosvirin, T.A. Levtsova, E.E. Rodjakina, A.P. Kovchavtsev // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 5722-5726.

137. Early stages of halogen adsorption on cation-rich InAs(001): surface etching mechanism / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, O.E. Tereshchenko // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 10097-10105.
138. Tang W. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – Vol. 21. – P. 084204.
139. Ардашникова Е.И. Неорганические фториды / Е.И. Ардашникова // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6. – С. 54-60.
140. *Advanced Inorganic Chemistry 6th ed* / F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, A. Bochmann. – Chichester: Wiley-Interscience, 1999. – 1356 p.
141. Гриценко В.А. Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид / В.А. Гриценко // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т. 179 – С. 921-930.
142. Capture cross sections of defect states at the interface / J. Albohn, W. Füssel, N.D. Sinh, K. Kliefoth, W. Fuhs // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 842-849.
143. Park Y.-B. Characterization of the Si/SiO₂ interface formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition from SiH₄/N₂O with or without chlorine addition / Y.-B. Park, X. Li, S.-W. Rhee // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 1996. – Vol. 14. – P. 2660-2666.
144. Kouvatsos D.N. Interface state density reduction and effect of oxidation temperature on fluorine incorporation and profiling for fluorinated metal oxide semiconductor capacitors / D.N. Kouvatsos, F.A. Stevie, R.J. Jaccodine // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – P. 1160-1164.
145. Filipovich L. Topography Simulation of Novel Processing Techniques: dissertation of Doctor of Technical Sciences: 20.12.12 / L. Filipovich. – Wien, 2012. – Режим доступа: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/diss.html>
146. Kouvatsos D. Fluorine-enhanced oxidation of silicon effects of fluorine on oxide stress and growth kinetics / D. Kouvatsos, J.G. Huang, R.J. Jaccodine // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138. – P. 1752-1755.

147. O'Reilly E.P. Electronic structure of amorphous III-V and II-VI compound semiconductors and their defects / E.P. O'Reilly, J. Robertson // Phys. Rev. B– 1986. – Vol. 34. – P. 8684-8695.