

Влияние фтора на электрофизические свойства границы раздела анодный оксид/InAs(111)A

© М.С. Аксенов*[¶], Н.А. Валишева*, Т.А. Левцова*, О.Е. Терещенко**

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

** Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 11 июня 2013 г. Принята к печати 19 июня 2013 г.)

Изучены электрофизические характеристики структур металл–диэлектрик–полупроводник на основе InAs(111)A с тонкими анодными слоями различной толщины (7–20 нм) в качестве диэлектрика. Установлено, что окисление InAs во фторсодержащем кислотном электролите приводит к уменьшению плотности поверхностных состояний и встроенного заряда в анодном слое до величин $< 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ и $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Сопоставление электрофизических параметров с химическим составом слоев показывает, что улучшение параметров границы раздела фторсодержащий анодный оксид/InAs(111)A обусловлено замещением атомов кислорода фтором в анодных слоях с образованием оксифторидов индия и мышьяка и связей In–F на поверхности InAs.

1. Введение

Для структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) на полупроводниковых соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и, в частности, на InAs, характерна высокая плотность поверхностных состояний (ПС) в запрещенной зоне [1], минимальные значения которой составляют $(2-5) \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, для МДП структур на InAs, независимо от способов подготовки поверхности полупроводника и формирования диэлектрика, типичным является гистерезис вольт-фарадных характеристик (ВФХ) инжекционного типа и смещение $C-V$ кривых в область отрицательных напряжений (наличие положительного встроенного заряда). Установлено, что это связано с присутствием на поверхности полупроводника собственного оксидного слоя сложного состава, в котором образуется большое количество ловушек заряда [1,2]. Поэтому, в отличие от границы раздела SiO_2/Si , границы раздела SiO_2/InAs и анодный слой/InAs характеризуются высокой плотностью ПС и не удовлетворяют необходимым для создания приборов требованиям низкой плотности ПС.

Снижение плотности ПС достигается различными способами формирования границы раздела. В последние годы плотность ПС $\approx 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ получена на $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ методом атомно-слоевого осаждения Al_2O_3 и последующего отжига в водороде [3]. Плотности ПС от $5 \cdot 10^{11}$ до $2 \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ в запрещенной зоне гетероструктуры $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ достигнуты при формировании границы раздела с Al_2O_3 и Gd_2O_3 методом молекулярно-лучевой эпитаксии [4].

В работах [5–7] было показано, что при формировании МДП структур на InAs с анодным слоем толщиной 100 нм в качестве диэлектрика (МОП структуры), выращенным во фторсодержащих электролитах, наблюдается снижение плотности ПС до $\sim 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

С использованием пассивации поверхности InAs тонким (15 нм) фторсодержащим анодным слоем (ФАОС) нами была разработана технология изготовления $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-InAs(111)A}$ МДП структур с плотностью ПС $< 5 \cdot 10^{10} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$, которая обеспечила создание многоэлементных приемников ИК излучения [1,8]. МДП структуры с ФАОС имеют плотность ПС (N_{ss}) на 2 порядка, а величину фиксированного заряда (Q_{fix}) на порядок ($\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$) меньше, чем структуры с анодным слоем (АС), выращенным в электролитах без фтора ($N_{ss} \approx 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$, $Q_{fix} \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$) [9]. Было установлено, что электрофизические параметры $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ФАОС-InAs(111)A}$ МДП структур зависят от количества ионов фтора (NH_4F) в электролите и его кислотности. Изучение химического состава слоев методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что при окислении InAs(111)A в кислотном электролите с высокой концентрацией NH_4F формируется бескислородная граница раздела $\text{InF}_x/\text{InAs(111)A}$, тогда как при анодировании InAs в этом электролите без фтора образуется граница раздела $(\text{In}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3)/\text{InAs}$ [10,11]. Радикальное изменение состава фторсодержащих слоев позволяет установить влияние фтора на электронные свойства границы раздела ФАОС/InAs. С этой целью в данной работе методами ВФХ ($C-V$) и проводимости ($G-V$) были изучены электрофизические характеристики МОП структур на основе InAs (111)A с анодными слоями толщиной 7–20 нм в качестве подзатворного диэлектрика, выращенными в кислотном электролите с различным содержанием NH_4F .

2. Методика эксперимента

Анодное окисление эпитаксиальных структур InAs(111)A n -типа с концентрацией электронов $(3-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ проводилось при комнатной темпера-

[¶] E-mail: m.se.aksenov@gmail.com

туре в двухэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.1 mA/cm^2 . В качестве электролита использовался раствор концентрированной ортофосфорной кислоты в изопропиловом спирте с глицерином в объемном соотношении 5:65:30 с различным содержанием NH_4F (0; 0.5; 7.5 и 15 г/л). Толщины слоев в условиях окисления задавались константой скорости окисления и контролировались на эллипсометре ЛЭФ-3М с длиной волны 632.8 нм при угле падения в 55° . Расчет толщины проводился по модели однородной изотропной пленки на подложке с комплексным показателем преломления $n = 3.898 - 0.683j$. Затвор из золота толщиной 0.1–0.2 мкм и площадью $1.96 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ изготавливался напылением через маску, омический контакт — напылением индия толщиной 0.3 мкм на обратную сторону образца. Измерение ВФХ и малосигнальной проводимости на переменном сигнале ($A_m = 0.25 \text{ мВ}$) Au/ФАОС/InAs(111)A МОП структур осуществлялось на измерителе Wayne Kerr WK 6440В при температуре 77 К в диапазоне частот 1–1000 кГц в темноте. Идеальные высокочастотные $C-V$ кривые были рассчитаны в предположении отсутствия поверхностных состояний и встроенного заряда в МОП структуре путем решения квантовой самосогласованной задачи, состоящей из системы уравнений Шредингера и Пуассона с учетом статистики Ферми–Дирака для вырожденного электронного газа Ковчавцевым и Царенко [12].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлены экспериментальные (кружки, точки) и теоретические (сплошные линии) высокочастотные $C-V$ кривые Au/AC/InAs(111)A МОП структур с анодными слоями, выращенными в кислотном электролите без NH_4F , содержащем 7.5 и 15.0 г/л NH_4F (кривые 1–3 соответственно). Зависимости нормированной на частоту проводимости от напряжения ($G/\omega-V$) этих структур приведены на рис. 1, *b*. Измерения ВФХ проводились в диапазоне напряжений, исключающих появление гистерезисных эффектов, усложняющих интерпретацию $C-V$ кривых. В диапазоне частот 1–1000 кГц структуры с анодными слоями без фтора имеют слабую частотную зависимость (рис. 1, *a*, кривая 1). Частотная зависимость ВФХ всех исследованных Au-ФАОС-InAs МОП структур отсутствует.

Для всех $C-V$ кривых наблюдается характерный для МОП структур на InAs [1,13] сдвиг в область отрицательных напряжений, причиной которого является фиксированный заряд в анодном слое. Наибольшее смещение имеют структуры со слоями без фтора, для которых V_{FB} составляет -1.8 В , что соответствует $Q_{\text{fix}} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 1, *a*, кривая 1).

Для Au-ФАОС-InAs МОП структур наблюдается уменьшение абсолютного значения V_{FB} (рис. 1, *a*, кривые 2, 3) и соответственно величины фиксированно-

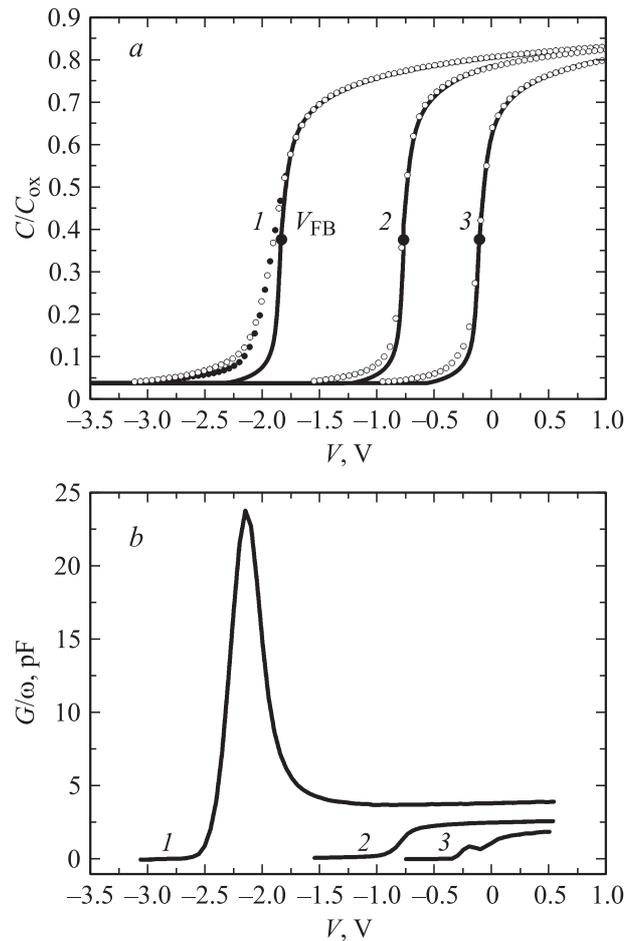


Рис. 1. Экспериментальные (3, 4) и теоретические (сплошные линии) ВФХ (*a*) и зависимости нормированных проводимостей (*b*) от напряжения развертки Au/AC/InAs(111)A МОП структур с анодным слоем толщиной 14.5 нм, выращенным в кислотном электролите, содержащем 0 (1), 7.5 (2) и 15.0 г/л (3) NH_4F . $T = 77 \text{ К}$, $f = 16 \text{ кГц}$ (3), 1 МГц (4). V_{FB} — напряжение плоских зон.

го заряда с увеличением концентрации NH_4F в электролите. Концентрационная зависимость Q_{fix} (рис. 2, кривая 1) показывает, что минимальное значение Q_{fix} ($\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) имеют структуры с ФАОС, выращенным при 15 г/л NH_4F — максимально возможной концентрации NH_4F , когда образуется сплошной и однородный по площади образца анодный слой. Напряжение плоских зон таких структур близко к нулю (рис. 1, *a*, кривая 3). Из рис. 1, *a* видно, что при смещении теоретической $C-V$ кривой (сплошная линия) на величину напряжения плоских зон (исключение влияния встроенного заряда) для МОП структур с анодным слоем без фтора наблюдается значительное отклонение экспериментальной высокочастотной $C-V$ кривой (кривая 1, кружки) от теоретической ниже емкости напряжения плоских зон вплоть до глубокой инверсии. Экспериментальные кривые Au-ФАОС-InAs МОП структур практически полностью совпадают с теоретическими

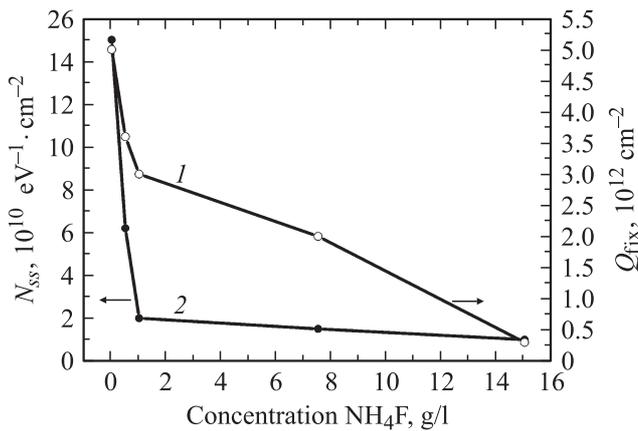


Рис. 2. Концентрационные зависимости плотности ПС (1), рассчитанной из нормированных проводимостей, и встроенного заряда (2) Au/AC/InAs(111)A МОП структур. Толщина анодного слоя 14.5 нм. $T = 77$ К, $f = 16$ кГц.

зависимостями при их смещении на соответствующие величины V_{FB} (рис. 1, а, кривые 2, 3, кружки). Это показывает, что наблюдаемое изменение экспериментальных ВФХ InAs МОП структур обусловлено только вкладом поверхностных состояний.

Плотность ПС (N_{ss}) резко уменьшается для МОП структур с фторсодержащими слоями, выращенными при концентрациях $NH_4F \leq 1$ г/л (рис. 2, кривая 2). Из рисунка видно, что, в отличие от концентрационной зависимости Q_{fix} (рис. 2, кривая 1), при дальнейшем увеличении количества NH_4F плотность состояний не изменяется и остается предельно низкой ($\sim 2 \cdot 10^{10}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$). Эти значения N_{ss} были рассчитаны по методу проводимости для непрерывного спектра ПС [14] из величины пика на $G/\omega - V$ зависимостях вблизи уровня Ферми (рис. 1, б). Они практически совпадают со значениями, полученными при расчете распределения состояний в запрещенной зоне InAs методом высокочастотных $C - V$ характеристик (метод Термана) [15]. Эти распределения показывают, что для всех структур N_{ss} монотонно возрастает от дна зоны проводимости до потолка валентной зоны, и фтор уменьшает плотность ПС по всей ширине запрещенной зоны.

Изменение толщины всех исследованных анодных слоев от 7 до 20 нм практически не оказывает влияния на плотность ПС. Величина фиксированного заряда для МОП структур со слоями без фтора с ростом толщины увеличивается линейно примерно в 5 раз (от ~ 0.2 до $1.0 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$). С увеличением концентрации NH_4F влияние толщины ФАОС на величину встроенного заряда уменьшается. Для МОП структур с фторсодержащим слоем, выращенным при 15 г/л NH_4F , с ростом толщины Q_{fix} практически не изменяется ($2 - 4$) $\cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, что указывает на преимущественное расположение заряда вблизи границы раздела.

Известно, что гистерезис ВФХ МОП структур на InAs связан с туннельной инжекцией носителей заряда из

инверсионного слоя на центры захвата в анодном слое (гистерезис инжекционного типа), и величина захваченного заряда (величина гистерезиса, ΔQ) зависит от величины поля (E) в диэлектрическом слое [1,5–7]. Изучение влияния количества NH_4F в кислотном электролите на величину ΔQ показало, что в отличие от структур со слоями без фтора (рис. 3, кривая 1) гистерезис ВАХ Au-ФАОС-InAs МОП структур практически отсутствует при полях до $0.75 \cdot 10^6$ В/см (рис. 3, кривые 2, 3). При более высоких полях наблюдается линейное развитие гистерезиса с увеличивающимся углом наклона при повышении концентрации NH_4F . При $E = 1.2 \cdot 10^6$ В/см величина ΔQ для структур с ФАОС, выращенным при 7.5 г/л NH_4F , примерно в 3 раза больше, чем для структур с анодным слоем, сформированным при 0.5 г/л NH_4F . Отметим, что из-за сильной зависимости напряжения плоских зон от количества NH_4F в электролите максимальное поле в диэлектрике (напряжение развертки) отсчитывалось от V_{FB} . Величина ΔQ определялась как произведение емкости диэлектрика на разницу значений V_{FB} при прямом и обратном проходе ВФХ. Для структур с анодными слоями разной толщины, выращенными при одинаковой концентрации NH_4F в электролите, не обнаружено значительных изменений в полевой зависимости ΔQ .

Сопоставление представленных выше результатов с химическим составом соответствующих анодных слоев, изученных методом РФЭС [11,12], показывает, что плотность ПС, величина фиксированного заряда и гистерезис ВФХ МОП структур на InAs с фторсодержащими слоями, сформированными в кислотном электролите, определяются соотношением в них фтора и кислорода, а также изменением этого соотношения по толщине слоя. Следовательно, варьирование соотношения F/O, изменением концентрации NH_4F в электролите и толщины анодного слоя, позволяет управлять электрофизическими параметрами границы раздела ФАОС/InAs.

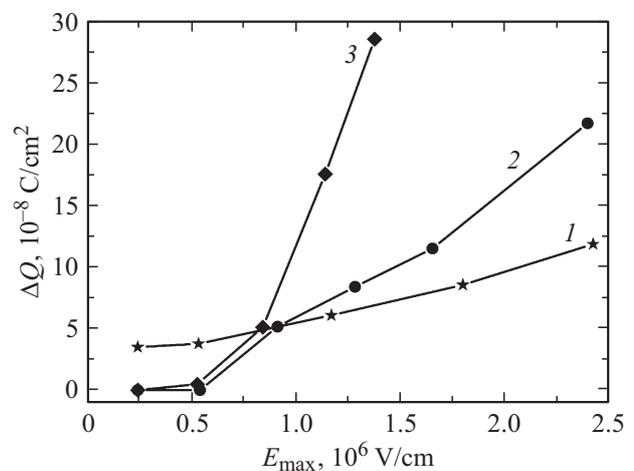


Рис. 3. Полевые зависимости гистерезиса Au/AC/InAs(111)A МОП структур с анодными слоями толщиной ~ 15 нм, выращенными при концентрации 0 (1), 0.5 (2) и 7.5 г/л (3) NH_4F .

Высокая плотность ПС ($\sim 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$) и величины встроенного заряда ($\sim 10^{12}$ см $^{-2}$) в структурах без фтора, в соответствии с литературными данными [2,16], обусловлена формированием границы раздела ($\text{In}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_3$)/InAs. Снижение плотности ПС на границе раздела ФАОС/InAs вызвано замещением атомов кислорода фтором на поверхности InAs (111)A и образованием связей In–F. Полное замещение кислорода происходит в кислотном электролите, содержащем 1 г/л NH_4F , поэтому дальнейшее увеличение количества NH_4F в электролите не изменяет плотность ПС.

Согласно модели, основанной на особенности химических связей в собственных оксидах на поверхности $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [17], избыточная электронная плотность на атомах элементов V группы (для InAs — неподеленная пара электронов атомов мышьяка в As_2O_3) является ловушкой положительного заряда на поверхности InAs. Тогда изменение зарядового состояния атомов индия и мышьяка при образовании фторида индия и оксифторидов мышьяка является причиной снижения величины встроенного заряда во фторсодержащих слоях. При этом снижение избыточной электронной плотности при взаимодействии с электроотрицательным фтором тем больше, чем большее количество атомов фтора образуют связь с атомами индия и мышьяка. Взаимным влиянием пространственного распределения зарядов на атомах индия и мышьяка в анодном слое вблизи границы раздела можно объяснить более сложную концентрационную зависимость величины фиксированного заряда, а также изменение величины гистерезиса ВФХ Au–ФАОС–InAs МОП структур, на которую оказывает влияние состав всего объема фторсодержащего слоя. При малых полях состава и строения слоя ФАОС, прилежащего к InAs, определяют величину гистерезиса ВФХ. При больших полях включаются механизмы туннельного захвата заряда на ловушки в объеме структурно дефектного фторсодержащего анодного слоя. Тогда пространственное изменение состава фторсодержащих слоев при увеличении соотношения F/O в основном за счет избытка электроотрицательных ионов фтора, а также элементного мышьяка в объеме приводит к развитию гистерезиса ВФХ.

4. Заключение

Методами $C-V$ и $G-V$ характеристик изучены электрофизические параметры МОП структур на основе InAs(111)A с тонкими анодными слоями различной толщины (7–20 нм) в качестве диэлектрика, выращенными в кислотном электролите с различным содержанием NH_4F . Показано, что наименьшая плотность ПС ($\sim 2 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$ эВ $^{-1}$) достигается при низкой концентрации (1 г/л), тогда как наименьшая величина встроенного заряда ($\sim 3 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$) — при самой высокой (15 г/л) концентрации NH_4F в электролите. Величина Q_{fix} для структур с ФАОС слабо меняется с увеличе-

нием толщины слоя. Гистерезис ВФХ Au–ФАОС–InAs определяется концентрацией NH_4F и величиной поля и слабо зависит от толщины анодного слоя. Установлено, что при полях, не превышающих значение $6 \cdot 10^5$ В/см, для Au–ФАОС–InAs МОП структур гистерезис ВФХ отсутствует. При увеличении поля в диэлектрике наблюдается, практически линейное увеличение величины захваченного заряда с увеличением количества NH_4F в электролите. Данные по составу анодных слоев показывают, что замещение атомов кислорода фтором, приводящее к изменению зарядовых состояний атомов индия и мышьяка при образовании фторидов индия и оксифторидов мышьяка во фторсодержащем анодном слое у границы раздела ФАОС/InAs, является причиной обнаруженных закономерностей в изменении электрофизических параметров Au–ФАОС–InAs МДП структур. Снижение плотности ПС вызвано образованием связей In–F на поверхности InAs.

Список литературы

- [1] Г.Л. Курышев, А.П. Ковчавцев, В.М. Базовкин и др. *Сб. ст. Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона*, под ред. С.П. Синецы (Новосибирск, Наука, 2001) с. 10.
- [2] Н.Н. Берченко, Ю.В. Медведев. *Успехи химии*, **63**, 655 (1994).
- [3] H.D. Trinh, E.Y. Chang, P.W. Wu, Y.Y. Wong, C.T. Chang, Y.F. Hsieh, C.C. Yu, H.Q. Nguyen, Y.C. Lin, K.L. Lin, M.K. Hudait. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 042 903 (2010).
- [4] C.A. Lin, H.C. Chiu, T.H. Chiang, Y.C. Chang, T.D. Lin, J.Kwoa, W.E. Wangd, J. Dekoster, M. Heyns, M. Hong. *J. Cryst. Growth*, **323** (1), 99 (2011).
- [5] Е.А. Лоскутова, В.Н. Давыдов, Т.Д. Лезина. *Микроэлектроника*, **14** (2), 134 (1985).
- [6] А.А. Широков, Ю.Н. Юсов, И.С. Захаров. *Неорг. матер.*, **20** (7), 1081 (1985).
- [7] И.Н. Сорокин, Л.Е. Гатько. *Неорг. матер.*, **21** (4), 537 (1985).
- [8] 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. *Автоматрия*, **43** (4), 25 (2007).
- [9] Н.А. Валишева, А.А. Гузев, А.П. Ковчавцев, Г.Л. Курышев, Т.А. Левцова, З.В. Панова. *Микроэлектроника*, **2** (99), 38 (2009).
- [10] N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, I.P. Prosvirin, T.A. Levtsova, E.E. Rodjakina, A.V. Kovchavcev. *Appl. Surf. Sci.*, **256** (19), 5722 (2010).
- [11] Н.А. Валишева, О.Е. Терещенко, И.П. Просвирин, А.В. Калинин, В.А. Голяшов, Т.А. Левцова, В.И. Бухтияров. *ФТП*, **46** (4), 569 (2012).
- [12] А.П. Ковчавцев, А.В. Царенко, Н.А. Валишева, А.А. Гузев, З.В. Панова, В.Г. Половинкин, Л.А. Семенова, Т.А. Левцова, Г.Л. Курышев. *Тез. докл. Росс. конф. „Фотоника“* (Новосибирск, Россия, 22–26 августа 2011) с. 20.
- [13] I.O. Parm, Y. Rohb, B. Hongb, C.S. Park, J. Yi. *Appl. Surf. Sci.*, **172** (3–4), 295 (2001).
- [14] E.H. Nicollian, A. Goetzberger. *Bell. Syst. Techn. J.* **46** (6), 1055 (1967).

- [15] L.M. Terman. Sol. St. Electron., **5**, 285 (1962).
[16] J. Robertson. Appl. Phys. Lett., **94**, 152 104 (2009).
[17] G. Lucovsky, R.S. Bauer. J. Vac. Sc. & Technol., **17** (5), 946 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of the fluorine on the electrical properties of the anodic oxide/InAs(111)A interface

*M.S. Aksenov**, *N.A. Valisheva**, *T.A. Levtsova**,
O.E. Tereshchenko+*

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

+ Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Electrical properties of MIS structures based on InAs(111)A with thin (7–20 nm) anodic oxide layers as the gate dielectric have been studied. It is shown that InAs oxidation in the fluorinated acid electrolyte leads to decrease of the interface states density and the fixed charge in anodic layer to the value of $< 2 \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ and $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The improvement of the electronic properties on the fluorinated anodic oxide/InAs(111)A interface caused by substitution of oxygen by fluorine in the anodic layer with the formation of indium and arsenic oxyfluorides and In–F bonds at the InAs surface.