

07.1;07.2

Влияние фтора на плотность состояний на границе раздела анодный оксидный слой/ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

© М.С. Аксенов^{1,2}, Н.А. Валишева¹, А.П. Ковчавцев¹¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: m.se.aksenov@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 17 февраля 2021 г.

Принято к публикации 17 февраля 2021 г.

Показано, что фторсодержащие анодные слои на поверхности $n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ в отличие от анодных слоев без фтора формируют границу раздела $\text{SiO}_2/\text{InGaAs}$ с открепленным уровнем Ферми, плотность состояний на которой уменьшается в результате отжига при температуре 300°C до значений $(2-4) \cdot 10^{11}$ и $(4-5) \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ вблизи дна зоны проводимости и середины запрещенной зоны соответственно. Повышение температуры отжига приводит к обратному увеличению плотности состояний (350°C) и закреплению уровня Ферми (400°C).

Ключевые слова: $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, анодный оксид, фтор, вольт-фарадная характеристика, плотность интерфейсных состояний.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50965.18649

$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ применяется для изготовления МОП-транзисторов (МОП — металл–оксид–полупроводник) с высокой подвижностью электронов [1,2], при реализации которых одним из основных требований является низкая плотность электронных состояний (D_{it}) на границе раздела диэлектрик/ InGaAs [3]. В настоящее время для формирования таких границ в основном используется *ex situ* метод атомно-слоевого осаждения high-k диэлектриков, таких как Al_2O_3 [4,5], HfO_2 [6], Y_2O_3 [7], La_2O_3 [8] и других [3], в сочетании с различными предварительными химическими обработками поверхности полупроводника, а также условиями осаждения диэлектрических слоев и их последующего отжига. Минимально достигнутые значения D_{it} вблизи середины запрещенной зоны, полученные методом проводимости, составляют $(4-5) \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ [6–8].

В работах [9,10] показано, что после обработки границ раздела диэлектрик (HfO_2 , Al_2O_3)/ InGaAs в высокочастотной плазме CF_4 с последующим отжигом при 500°C в атмосфере азота наблюдается уменьшение D_{it} . На границах раздела диэлектрик/ A^3B^5 (InAs [11,12], GaAs [13,14]) плотность состояний также снижается при анодном окислении в присутствии фтора или обработке газообразным фтором поверхности полупроводника перед осаждением диэлектрического слоя. Данные о влиянии фтора при анодировании поверхности InGaAs , а также температуры последующего отжига структур на электронные свойства границы раздела диэлектрик/ InGaAs с переходным анодным оксидным слоем (AOL) в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния фтора при анодном окислении поверхности InGaAs в таунсендовской газоразрядной плазме и температу-

ры отжига на плотность интерфейсных состояний в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{AOL}/\text{InGaAs}$ методом вольт-фарадных характеристик (ВФХ).

МДП-структуры изготавливались на гетероструктурах $i\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ($n = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 500 nm)/ $n^+\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (10^{18} cm^{-3} , 300 nm), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на полуизолирующих подложках InP (001) [15]. Анодные слои формировались в таунсендовской газоразрядной плазме ($\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$ и $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{CF}_4 = 7 : 2 : 1$) после обезжиривания образцов в диметилформамиде и удаления естественного оксида в растворе HCl (концентрированная): $\text{H}_2\text{O} = 1 : 10$. Методика анодного окисления подробно описана в работе [11]. Толщина слоев контролировалась сканирующим эллипсометром Microscan с использованием модели однородной изотропной пленки на подложке с комплексным показателем преломления $N_{sub} = 3.874 - 0.627j$. Слои SiO_2 толщиной 75 nm синтезировались посредством газофазного осаждения при пониженном давлении (140 Torr) и температуре 250°C . Круглые затворы из слоев Au/Ti ($200/10 \text{ nm}$) площадью $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ изготавливались напылением через маску. Омический контакт из индия к слою $n^+\text{-InGaAs}$ формировался при 200°C после удаления слоя $i\text{-InGaAs}$. Отжиг образцов проводился в проточной кварцевой камере в формовочном газе ($95\% \text{ N}_2$, $5\% \text{ H}_2$) при температурах 300°C (3 min), 350°C (1 min) и 400°C (1 min). Частотные зависимости ВФХ МДП-структур измерялись с помощью анализатора импеданса Keysight B1500A с использованием синусоидального тестового сигнала с амплитудой 25 mV при температуре 300 K в темноте при постоянных скоростях развертки $0.2-0.3 \text{ V/s}$ в диапазоне напряжений от $+2$

до -6 В. Методика расчета теоретических ВФХ в предположении отсутствия интерфейсных состояний подробно описана в работе [16]. При расчетах использовалась статистика Ферми–Дирака, учитывались непараболичность закона дисперсии и квантование энергии электронов в области пространственного заряда. Параметры $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, используемые в расчетах, представлены в [17].

На рис. 1 (штриховые кривые 1) представлены частотные ВФХ МДП-структур $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{InGaAs}$ с анодным слоем, выращенным в плазме без фтора. Видно, что в диапазоне $1-100$ кГц они имеют малую модуляцию (изменение емкости). При 1 МГц величина модуляции ВФХ заметно больше, но при этом кривая сильно растянута по оси напряжений по сравнению с теоретической ВФХ, которая не показана на рис. 1. Емкость этой кривой при напряжениях от -6 до -4 В существенно выше теоретического значения (~ 40 пФ), определяемого для используемых гетероструктур толщиной слоя i -InGaAs, что свидетельствует о высокой величине D_{it} , приводящей к закреплению уровня Ферми.

После отжига при температуре 300°C частотная дисперсия в области положительных напряжений смещения (режим обогащения) практически устраняется, что связано с уменьшением сопротивления контакта $\text{In}/n^+-\text{InGaAs}$ (сплошные кривые 2 на рис. 1). Величина емкости в обогащении, соответствующая емкости двухслойного диэлектрика SiO_2 -AOL, значительно уменьшается, что, по-видимому, связано с изменением его диэлектрической проницаемости. Отметим, что ширина

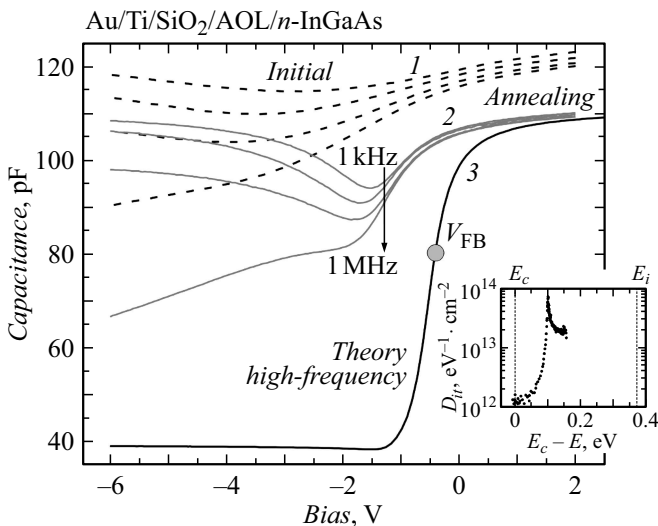


Рис. 1. Экспериментальные ВФХ МДП-структуры Au/SiO_2 (75 нм)/AOL(3 нм)/ n -InGaAs, измеренные до отжига (штриховые кривые 1) и после отжига при $T = 300^\circ\text{C}$ (сплошные кривые 2) на частотах переменного сигнала 1, 10, 100 и 1000 кГц, а также идеальная теоретическая высокочастотная ВФХ, рассчитанная для структуры после отжига при температуре 300°C (кривая 3). На вставке представлено распределение D_{it} в запрещенной зоне InGaAs для структур после отжига. V_{FB} — напряжение плоских зон.

запрещенной зоны InGaAs при 300 К составляет 0.74 эВ, а уровень Ферми (E_F) в объеме i -InGaAs лежит примерно на 0.1 эВ ниже дна зоны проводимости ($E_c - 0.1$ эВ). Режим инверсии в данных структурах не достигается, поскольку сопоставление экспериментальной (нижняя из кривых 2) и теоретической (кривая 3) ВФХ для частоты переменного сигнала 1 МГц на рис. 1 показывает, что обедняющий изгиб зон при напряжении смещения -6 В не превышает 0.05 эВ. На ВФХ для частот $1-100$ кГц после отжига при напряжении смещения -1.5 В наблюдается провал емкости, связанный с переходом к режиму обеднения. Рост емкости с увеличением отрицательного напряжения смещения для данных кривых при отсутствии инверсии в структуре связан с вкладом емкости интерфейсных состояний, что подтверждается данными работ [3–8]. Увеличение температуры отжига до 350 и 400°C практически не изменяет вид частотных зависимостей ВФХ МДП-структур $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{AOL}/\text{InGaAs}$. Распределение D_{it} в запрещенной зоне InGaAs для структур с анодным оксидным слоем после отжига, определенное методом Термана [3,18] по сопоставлению наклонов высокочастотных экспериментальной (1 МГц) и теоретической ВФХ, представлено на вставке к рис. 1. Распределение демонстрирует резкий рост плотности состояний от E_c ($D_{it} \approx 10^{12}$ $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) до $E_c - 0.1$ эВ, где наблюдается максимум с величиной $\sim 6 \cdot 10^{13}$ $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, а затем снижение D_{it} до значений $\sim 2 \cdot 10^{13}$ $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ при $E_c - 0.15$ эВ. Отметим, что, несмотря на наличие максимума в распределении плотности состояний при $E_c - 0.1$ эВ, мы не наблюдаем связанного с ним характерного максимума на низкочастотных ВФХ (кривые 2 на рис. 1), как, например, в работе [19]. Это связано с высокой ($> 10^{13}$ $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) D_{it} в диапазоне энергий от $E_c - 0.1$ эВ до $E_c - 0.15$ эВ и невозможностью существенным образом изменить значение поверхностного потенциала при изменении напряжения смещения вплоть до -6 В.

ВФХ МДП-структур $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{InGaAs}$ с анодными слоями, выращенными в присутствии фтора (FAOL), до отжига при частоте 1 МГц (штриховые кривые 1 на рис. 2) при напряжении смещения -6 В близки к теоретической (~ 40 пФ), что является следствием открепленного уровня Ферми. Изгиб зон при данном смещении составляет ~ 0.3 эВ. Это свидетельствует о достижении режима слабой инверсии. ВФХ при частоте 1 кГц имеет низкочастотный вид с характерным провалом ($C_{\text{min}} \approx 90$ пФ), однако рост емкости при увеличении отрицательного напряжения смещения, как и в случае структур с анодным оксидным слоем без фтора, связан не с неосновными носителями, а с вкладом емкости интерфейсных состояний.

Отжиг при температуре 300°C МДП-структур $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{FAOL}/\text{InGaAs}$, как и для структур с анодным оксидным слоем без фтора, приводит к изменениям ВФХ в обогащении (сплошные кривые 2 на рис. 2), а также к увеличению угла наклона кривой при 1 МГц

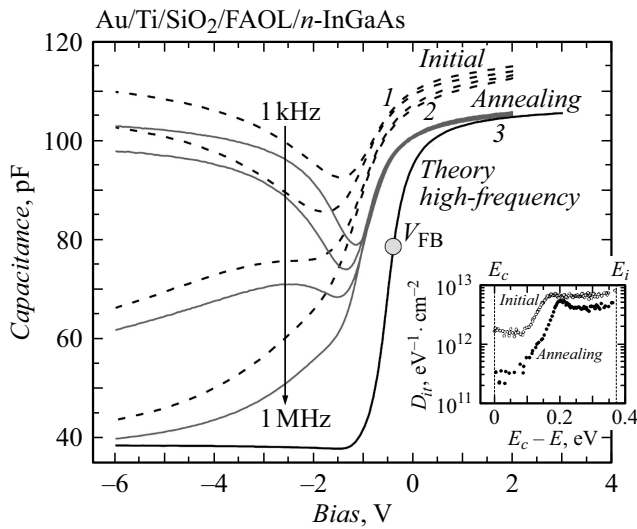


Рис. 2. Экспериментальные ВФХ МДП-структур Au/SiO₂ (75 nm)/FAOL(5 nm)/n-InGaAs до отжига (штриховые кривые 1) и после отжига при $T = 300^\circ\text{C}$ (сплошные кривые 2), измеренные на частоте переменного сигнала 1, 10, 100 и 1000 kHz, а также идеальная теоретическая высокочастотная ВФХ, рассчитанная для структуры после отжига при температуре 300°C (кривая 3). На вставке представлены распределения D_{it} в запрещенной зоне InGaAs для структур до и после отжига (300°C). V_{FB} — напряжение плоских зон.

при обедняющих изгибах зон, что указывает на уменьшение D_{it} . Отжиг при 350°C существенно не изменяет вид частотных ВФХ, но наблюдается обратное уменьшение наклона кривой при 1 MHz. После отжига при 400°C частотные зависимости ВФХ подобны зависимостям для отожженных структур с AOL (сплошные кривые 2 на рис. 1).

Спектр плотности интерфейсных состояний для МДП-структур Au/SiO₂/FAOL/InGaAs до отжига, представленный на вставке к рис. 2, показывает, что фторирование анодного оксида примерно на порядок снижает D_{it} в верхней половине запрещенной зоны InGaAs по сравнению со случаем анодного оксидного слоя без фтора (вставка на рис. 1). Вблизи середины зоны ($E_c - 0.37\text{ eV}$, E_i) D_{it} составляет $(6-7) \cdot 10^{12}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Дальнейший изгиб зон (модуляция ВФХ) невозможен ввиду ограничения ширины области пространственного заряда толщиной используемого слоя InGaAs (500 nm). После отжига структур при 300°C величина D_{it} (вставка на рис. 2) уменьшается вблизи E_c почти на порядок, до значений $(2-4) \cdot 10^{11}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, а вблизи E_i — в 1.5 раза до $(4-5) \cdot 10^{12}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Отжиг при 350°C приводит к обратному увеличению D_{it} вблизи E_i в 1.5–2 раза, а при 400°C вблизи середины запрещенной зоны она соответствует плотности состояний на границе раздела SiO₂/AOL/InGaAs после отжига (вставка на рис. 1).

Таким образом, граница раздела SiO₂/InGaAs с переходным анодным слоем, выращенным на поверхности InGaAs при комнатной температуре в низкоэнер-

гетической газоразрядной плазме O₂–Ar, независимо от температуры отжига ($300-400^\circ\text{C}$) имеет плотность состояний в запрещенной зоне более $10^{13}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Это приводит к закреплению уровня Ферми и невозможности реализации режима инверсии при комнатной температуре в диапазоне изученных напряжений смещения. МДП-структуры Au/SiO₂/InGaAs с анодным слоем, выращенным в присутствии фтора (CF₄), имеют $D_{it} \leq (6-7) \cdot 10^{12}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, в этом случае возможно изменение положения уровня Ферми вплоть до середины запрещенной зоны. Дальнейший изгиб зон невозможен ввиду ограничения ширины области пространственного заряда толщиной слоя *i*-InGaAs гетероструктур. После отжига при 300°C плотность состояний на границе раздела FAOL/InGaAs снижается на порядок вблизи E_c и в 1.5 раза вблизи середины запрещенной зоны до значений $(2-4) \cdot 10^{11}$ и $(4-5) \cdot 10^{12}\text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ соответственно. При температуре отжига 350°C величина D_{it} увеличивается, а при 400°C эффект влияния фтора полностью устраняется.

На основании данных о влиянии фтора на химический состав и электронные свойства границ диэлектрик/полупроводник, сформированных анодными слоями на бинарных соединениях InAs и GaAs [11–13], которые подобны по химическому составу InGaAs, можно сделать вывод, что образование оксифторидов и/или фторидов элементов полупроводника в анодном слое приводит к снижению плотности состояний на границе раздела SiO₂/FAOL/InGaAs. Снижение D_{it} после отжига при температуре 300°C , по-видимому, связано с образованием более упорядоченной и равновесной структуры фторсодержащего слоя, тогда как ухудшение электронных свойств при более высоких температурах обусловлено разрушением связей со фтором на границе раздела и в анодном слое.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00516.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Hong, H.W. Wan, K.Y. Lin, Y.C. Chang, M.H. Chen, Y.H. Lin, T.D. Lin, T.W. Pi, J. Kwo, Appl. Phys. Lett., **111**, 123502 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4992005>
- [2] A. Dehzangi, M.R. Wee, N. Wichmann, S. Bollaert, M.R. Buyong, B.Y. Majlis, Micro Nano Lett., **9**, 180 (2014). <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0007>
- [3] R. Engel-Herbert, Y. Hwang, S. Stemmer, J. Appl. Phys., **108**, 124101 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3068752>

- [4] S. Choi, Y. An, C. Lee, J. Song, M.-C. Nguyen, Y.-C. Byun, R. Choi, P.C. McIntyre, H. Kim, *Sci. Rep.*, **7**, 9769 (2017). <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-09888-6>
- [5] É. O'Connor, K. Cherkaoui, S. Monaghan, B. Sheehan, I.M. Povey, P.K. Hurley, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 032902 (2017). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4973971>
- [6] S. Eom, M.-W.Kong, K.-S. Seo, in *Recent advances in nanophotonics — fundamentals and applications* (IntechOpen, 2020), ch. 7. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.92424>
- [7] S.K. Kim, D.-M. Geum, J.-P. Shim, C.Z. Kim, H.-J. Kim, J.D. Song, W.J. Choi, S.-J. Choi, D.H. Kim, S. Kim, D.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 043501 (2017). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4974893>
- [8] C.-Y. Chang, C. Yokoyama, M. Takenaka, S. Takagi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **64**, 2519 (2017). <http://dx.doi.org/10.1109/TED.2017.2696741>
- [9] Y.-T. Chen, H. Zhao, Y. Wang, F. Xue, F. Zhou, J. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 103506 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3357434>
- [10] Y.-T. Chen, H. Zhao, Y. Wang, F. Xue, F. Zhou, J.C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 013501 (2009). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3173820>
- [11] 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.*, **107**, 173501 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4934745>
- [12] N.A. Valisheva, A.V. Bakulin, M.S. Aksenov, S.E. Kulkova, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20744 (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03757>
- [13] R.K. Ahrenkiel, D.J. Dunlavy, *Solid-State Electron.*, **27**, 485 (1984). [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(84\)90157-6](https://doi.org/10.1016/0038-1101(84)90157-6)
- [14] A.S. Barriere, G. Counterier, H. Guegan, T. Seguelong, A. Thabti, P. Alnot, J. Chazelas, *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**, 383 (1989). [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90088-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90088-3)
- [15] D.V. Dmitriev, N.A. Valisheva, A.M. Gilinsky, I.B. Chistokhin, A.I. Toropov, K.S. Zhuravlev, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **475**, 012022 (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/475/1/012022>
- [16] A.P. Kovchavtsev, A.V. Tsarenko, A.A. Guzev, M.S. Aksenov, V.G. Polovinkin, A.E. Nastovjak, N.A. Valisheva, *J. Appl. Phys.*, **118**, 125704 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4931772>
- [17] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaInAs/index.html>
- [18] L.M. Terman, *Solid-State Electron.*, **5**, 285 (1962). [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(62\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(62)90111-9)
- [19] É. O'Connor, B. Brennan, V. Djara, K. Cherkaoui, S. Monaghan, S.B. Newcomb, R. Contreras, M. Milojevic, G. Hughes, M.E. Pemble, R.M. Wallace, P.K. Hurley, *J. Appl. Phys.*, **109**, 024101 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3533959>