

13.1

Пассивация фтором границы раздела оксид/InAs(001)

© М.С. Аксенов^{1,2}, В.А. Голяшов^{1,2}, О.Е. Терещенко^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: aksenov@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2022 г.

Принято к публикации 20 декабря 2022 г.

Показано, что фторсодержащие анодные слои на поверхности *n*-InAs(001) в отличие от анодных слоев без фтора формируют границу раздела с открепленным уровнем Ферми, плотность состояний на которой вблизи середины запрещенной зоны составляет $\sim 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (78 К). Изучение химического состава показало, что уменьшение плотности состояний связано с образованием оксифторидов индия и мышьяка вблизи границы раздела.

Ключевые слова: InAs, МДП-структура, фтор, анодный слой, интерфейсные состояния.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54661.19413

Технологии изготовления планарных многозатворных полевых транзисторов (Multi-Gate FET) с InAs-слоями в качестве канала активно развиваются в последнее десятилетие [1]. Такой интерес помимо прочего связан с попытками интегрировать преимущественно каналов из узкозонных полупроводников A_3B_5 (InAs, InGaAs, InSb, GaSb) с КМОП-технологией [2]. Поскольку линейные размеры (диаметр, ширина) каналов в многозатворных транзисторах в настоящее время составляют десятки нанометров, качество границы раздела подзатворный диэлектрик/полупроводник, обусловленное в основном плотностью электронных состояний в запрещенной зоне полупроводника (D_{it}), ключевым образом определяет производительность транзистора. Высокая D_{it} на границах раздела диэлектрик/ A_3B_5 является главным сдерживающим фактором для широкого применения и при *ex situ* способе формирования, как правило, связана с собственным оксидным слоем полупроводника [3]. Наиболее распространенным способом формирования данных границ раздела в настоящее время является метод атомно-слоевого осаждения диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью (high- k), которому предшествует процедура удаления собственного оксидного слоя и другие химические обработки, пассивирующие поверхность полупроводника. Несмотря на эффект уменьшения количества оксидов полупроводника во время первых циклов атомно-слоевого осаждения за счет действия основного прекурсора (эффект „самоочистки“) [4], полного их удаления добиться довольно сложно [5], в том числе из-за возможного повторного окисления полупроводника за счет действия окислителя [6].

Одним из способов существенного уменьшения D_{it} является пассивация галогенами связанных с кислородом электронных состояний, что было продемонстрировано ранее на примере фтора для InAs(111)A [7]. Однако для наиболее широко используемого InAs с ориентацией

(001) данный эффект ранее не изучался, в то время как ориентация поверхности InAs может существенным образом влиять на D_{it} [8], что связано с особенностями локального строения переходного слоя на границе раздела с диэлектриком [7,9].

В настоящей работе путем анализа вольт-фарадных характеристик (ВФХ), измеренных при температуре 78 К, продемонстрировано влияние фтора на электронные свойства границы раздела анодный (собственный) оксид/InAs(001).

В экспериментах использовались объемные *epi-ready* подложки *n*-InAs(001) фирмы Pam-Xiamen (Китай), легированные серой. Концентрация легирующей примеси, согласно паспортным данным, составляла $(4-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Все образцы обезжиривались в растворе моноэтаноламина с перекисью водорода, после чего обрабатывались в смеси $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ в течение 60 с для удаления остаточного оксидного слоя и загружались в вакуумную камеру. Анодные оксидные слои (АО) и фторсодержащие анодные оксидные слои (FAO) толщиной от 5 до 15 нм формировались в низкоэнергетической плазме постоянного тока смесей газов $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$ и $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{CF}_4 = 7.7 : 2 : 0.3$ соответственно при давлении 2 Торг [10].

Круглые затворные контакты площадью $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ изготавливались путем напыления металлических слоев Ti (20 нм)/Au (200 нм) через маску. Омический контакт к обратной стороне образцов формировался путем напыления In толщиной 400 нм.

ВФХ сформированных структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) измерялись с помощью анализатора импеданса Keysight B1500A и термостабирированной зондовой станции при температуре 78 К в темноте.

Методика расчета теоретических ВФХ в предположении отсутствия интерфейсных состояний подробно

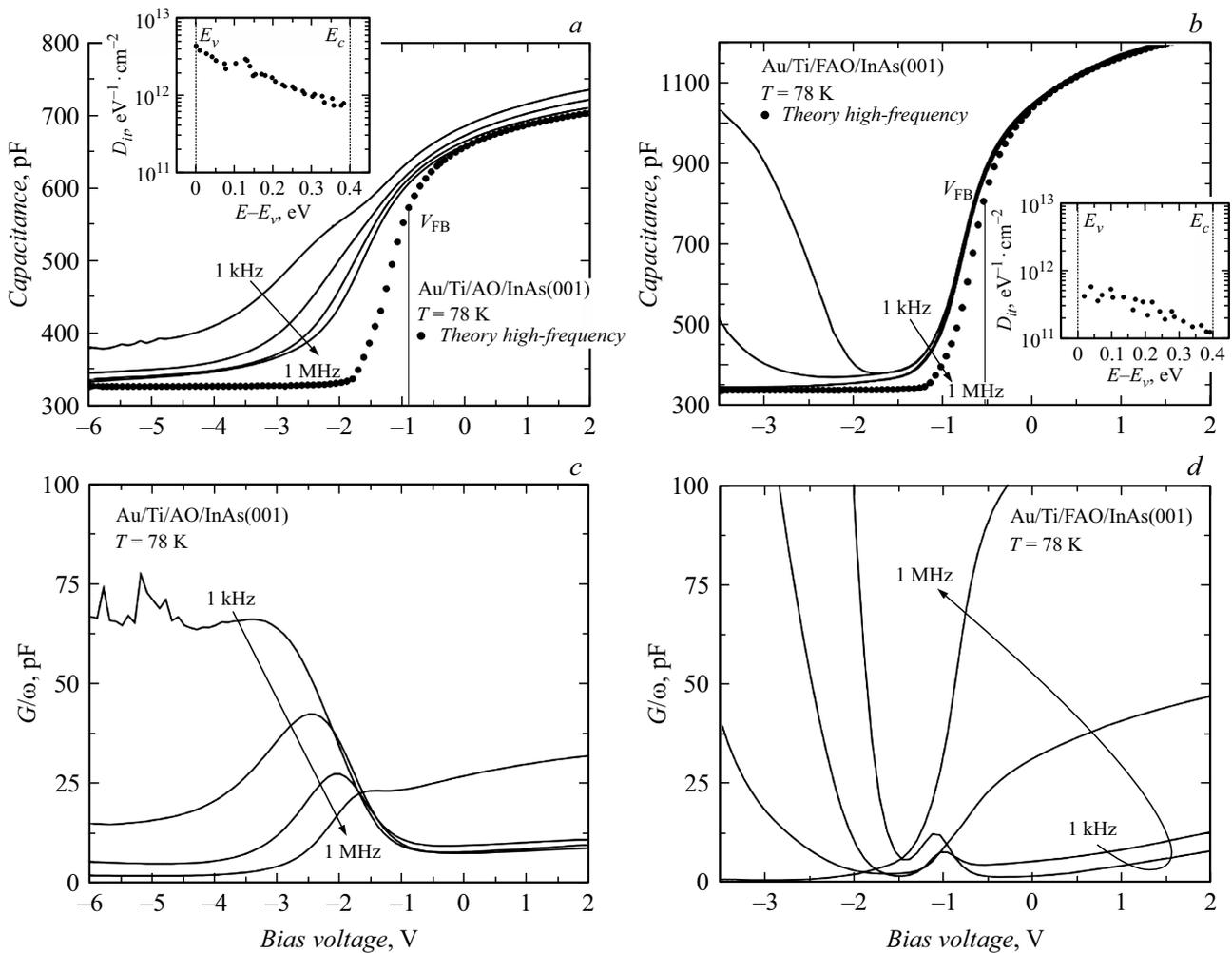


Рис. 1. Частотные (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz) зависимости ВФХ (a, b) и $G/\omega-V$ (c, d) МДП-структур Au/Ti/AO (~ 13 nm)/n-InAs(001) (a, c) и Au/Ti/FAO (~ 7 nm)/n-InAs(001) (b, d), измеренные при температуре 78 K. На вставках представлены соответствующие распределения D_{it} (78 K) в запрещенной зоне InAs.

описана в работе [11]. В расчетах использовалась статистика Ферми–Дирака, учитывались непараболичность закона дисперсии и квантование энергии электронов в области пространственного заряда. Параметры InAs, используемые в расчетах, представлены в [12]. Работа выхода Ti и диэлектрическая проницаемость анодных слоев полагались равными 4.2 eV и 6 соответственно.

Химический состав границы раздела FAO/InAs(001) изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием системы SPECS GmbH ProvenX-ARPES, оснащенной анализатором энергии электронов ASTRAIOS 190 и детектором электронов 2D-CMOS. Источником возбуждения служило сфокусированное монохроматическое AlK α -излучение ($h\nu = 1486.7$ eV, 150 W). Спектры РФЭС были записаны при нормальном падении излучения и постоянной энергии пропускания 30 eV с разрешением по энергии ≤ 0.6 eV. Шкала энергий спектрометра была откалибрована путем установки измеренной энергии связи линии

Ag 3d $_{5/2}$, равной 368.22 ± 0.05 eV, по отношению к энергии Ферми.

На рис. 1 представлены зависимости типовых ВФХ, измеренных на частотах переменного сигнала 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz и 1 MHz при температуре 78 K, для МДП-структур с тонкими (5–15 nm) слоями АО (a) и FAO (b). Также на рисунках точками показаны соответствующие идеальные ВФХ, при расчетах которых использовались паспортные данные концентрации легирующей примеси.

Типовые ВФХ структур с АО без фтора (рис. 1, a) демонстрируют существенную частотную дисперсию в режиме обогащения (от 0 до +2 V), связанную с влиянием приграничных ловушек (border trap) [13], и в режиме обеднения (от –3 до –0.5 V), связанную с перезарядкой интерфейсных (поверхностных) состояний [7,13]. ВФХ для частоты 1 kHz при напряжениях смещения от –6 до –4 V существенно выше теоретического значения в режиме инверсии, что обусловлено закреплением уровня Ферми ниже середины запрещенной зоны. Распреде-

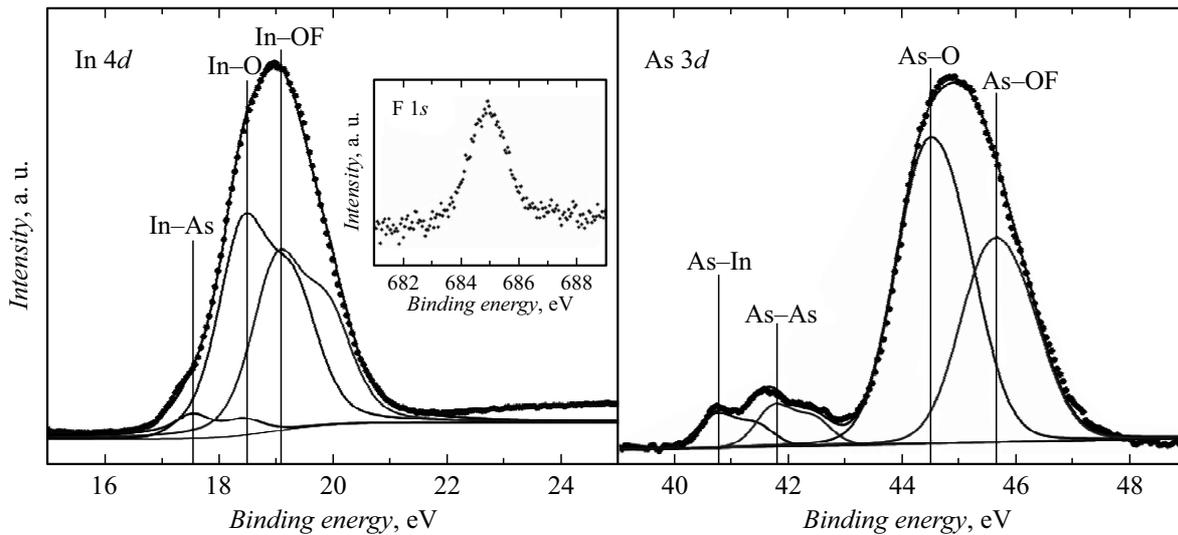


Рис. 2. РФЭС-спектры линий In 4d, As 3d и F 1s (вставка) на исходной поверхности FAO толщиной 7–8 nm.

ление D_{it} (78 K) в запрещенной зоне InAs, полученное в рамках метода Термана [14] путем сравнения наклонов экспериментальной и теоретической ВФХ, представлено на вставке к рис. 1, а. D_{it} вблизи середины запрещенной зоны (E_g) составляет $\sim 2 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (78 K). Зависимости нормированной проводимости $G/\omega - V$ от частоты, представленные на рис. 1, с, демонстрируют характерные пики, связанные с перезарядкой интерфейсных состояний. Оценка верхней границы D_{it} по методу проводимости [15] дает близкие ($\sim 8 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) значения вблизи середины запрещенной зоны.

Введение в состав газовой смеси фторсодержащего CF_4 при анодном окислении приводит к существенным изменениям в поведении частотных зависимостей ВФХ. Типовые ВФХ структур с FAO (рис. 1, b) демонстрируют практически полное отсутствие частотной дисперсии в режимах обогащения (от 0 до +1.5 V) и обеднения (от -1 до 0 V), что связано с низкой плотностью пограничных ловушек и интерфейсных состояний. ВФХ для частоты 1 kHz демонстрирует классический низкочастотный вид с подъемом емкости (отклик от неосновных носителей) в режиме сильной инверсии (от -3.5 до -2 V), что свидетельствует об открепленном уровне Ферми. Экспериментальные высокочастотные ВФХ по наклону демонстрируют хорошее согласие с теоретической кривой (рис. 1, b). Вид распределения D_{it} существенным образом не отличается от случая с АО, однако наблюдается существенное уменьшение плотности по всей ширине запрещенной зоны. D_{it} вблизи середины запрещенной зоны составляет $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (78 K). Зависимости $G/\omega - V$ от частоты, представленные на рис. 1, d, демонстрируют небольшие пики при напряжении смещения около -1 V. Оценка D_{it} в рамках метода проводимости также дает значение $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Увеличение проводимости при обратных смещениях от -1

до -3.5 V для частот 1–100 kHz связано с откликом от неосновных носителей (дырок).

Гистерезисные эффекты ВФХ подробно в настоящей работе не изучались. Для высокочастотных (1 MHz) ВФХ, представленных на рис. 1, величина гистерезиса (ΔV) на уровне емкости плоских зон составляла 1.3 и 0.6 V для структур с АО и FAO соответственно. С учетом емкости диэлектрического слоя (C_{ox}) плотность захваченного заряда ($Q_{hyst} = \Delta V C_{ox} / q_e$) в двух рассмотренных случаях примерно равна и составляет $(2-3) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Хорошо известно, что анодные (собственные) окисленные слои на InAs в основном состоят из In_2O_3 , As_2O_3 , As_2O_5 и элементарного мышьяка [7].

Изучение химического состава границы раздела FAO (7–8 nm)/InAs(001) методом РФЭС показало, что в спектрах линий In 4d и As 3d присутствуют относящиеся к объему InAs компоненты [7]: In-As (17.52 eV) и As-In (40.8 eV) соответственно (рис. 2). В спектре линии As 3d можно также отметить наличие компоненты As-As (41.8 eV), соответствующей элементному мышьяку. Окисленные компоненты для обеих линий раскладываются на две составляющие. Первые, отмеченные как In-O (18.5 eV) и As-O (44.5 eV), соответствуют оксиду индия (In_2O_3) и оксиду мышьяка (As_2O_3) [7]. Пик в спектре линии In 4d, отмеченный как In-OF, имеет на 0.6 eV больший химический сдвиг по сравнению с пиком In-O (In_2O_3) и соответствует оксифториду индия ($\text{In}_x\text{O}_y\text{F}_z$), так как химический сдвиг между In_2O_3 и InF_3 составляет 1.6–2 eV [7]. Близкая ситуация наблюдается для окисленной компоненты линии As 3d, где пик As-OF соответствует оксифториду мышьяка (степень окисления 5+) [7]. Поскольку данные результаты хорошо соотносятся с тем, что было получено ранее для InAs(111) А [7], можно сделать вывод о близости

механизмов уменьшения интерфейсных состояний за счет образования оксифторидов индия и мышьяка.

Таким образом, в работе проведен анализ частотных зависимостей (1 kHz–1 MHz) вольт-фарадных характеристик МДП-структур Au/Ti/AO/InAs(001) и Au/Ti/FAO/InAs(001), а также изучен химический состав границы раздела FAO/InAs(001). Показано, что фторирование АО приводит к формированию оксифторидов индия и мышьяка, а также существенным образом улучшает электрофизические характеристики границы раздела оксид/InAs(001). Наблюдается практически полное устранение частотных дисперсий ВФХ в области обогащения и обеднения за счет уменьшения плотностей пограничных ловушек и интерфейсных состояний ($\sim 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ при 78 К).

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] Q. Cheng, K. Shariar, S. Khandelwal, Y. Zeng, *Solid State Electron.*, **158**, 11 (2019). DOI: 10.1016/j.sse.2019.05.001
- [2] R. Oxland, X. Li, S.W. Chang, S.W. Wang, T. Vasen, P. Ramvall, R. Contreras-Guerrero, J. Rojas-Ramirez, M. Holland, G. Doornbos, Y.S. Chang, D.S. Macintyre, S. Thoms, R. Droopad, Y.-C. Yeo, C.H. Diaz, I.G. Thayne, M. Passlack, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **37**, 261 (2016). DOI: 10.1109/LED.2016.2521001
- [3] J.A. del Alamo, *Nature*, **479**, 317 (2011). DOI: 10.1038/nature10677
- [4] G. D'Acunto, E. Kokkonen, P. Shayesteh, V. Boix, F. Rehman, Z. Mosahebfard, E. Lind, J. Schnadt, R. Timm, *Faraday Discuss.*, **236**, 71 (2022). DOI: 10.1039/D1FD00116G
- [5] J. Wu, E. Lind, R. Timm, M. Hjort, A. Mikkelsen, L.-E. Wernersson, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 132905 (2012). DOI: 10.1063/1.3698094
- [6] S. Eom, M.-W. Kong, K.-S. Seo, in *Recent advances in nanophotonics*, ed. by M. Kahrizi (IntechOpen, 2020), ch. 7. DOI: 10.5772/intechopen.92424
- [7] N.A. Valisheva, A.V. Bakulin, M.S. Aksenov, S.E. Khandarkhaeva, S.E. Kulkova, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20744 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03757
- [8] J. Wu, E. Lind, R. Timm, M. Hjort, A. Mikkelsen, L.-E. Wernersson, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 132905 (2012). DOI: 10.1063/1.3698094
- [9] J. Robertson, Y. Gao, L. Lin, *J. Appl. Phys.*, **117**, 112806 (2015). DOI: 10.1063/1.4913832
- [10] 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). DOI: 10.1063/1.4934745
- [11] 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). DOI: 10.1063/1.4931772
- [12] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InAs/>
- [13] Y. Yuan, L. Wang, B. Yu, B. Shin, J. Ahn, P.C. McIntyre, P.M. Asbeck, M.J.W. Rodwell, Y. Taur, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **32**, 485 (2011). DOI: 10.1109/LED.2011.2105241
- [14] L.M. Terman, *Solid-State Electron.*, **5**, 285 (1962). DOI: 10.1016/0038-1101(62)90111-9
- [15] E.H. Nicollian, A. Goetzberger, *Bell Syst. Techn. J.*, **46**, 1055 (1967). DOI: 10.1002/j.1538-7305.1967.tb01727.x