

УДК 539.216.2 : 621.315.592

© 1991 г.

**ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СОЗДАНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА
ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПРИ ИХ ПРИМЕСНОМ
ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ**

Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р.

Рассматриваются процессы роста пленочных слоев с диэлектрическими свойствами на поверхности полупроводников при термическом окислении в присутствии специально введенных в систему примесных соединений. На примерах термического окисления кремния и арсенида галлия показано, что примеси существенно влияют на кинетику и механизм формирования диэлектрических оксидных слоев, ускоряя процесс, снижая время высокотемпературной обработки, изменения в широких пределах состав и свойства полученных пленок. Выявлены закономерности процессов примесного термооксидирования полупроводников, обусловленные классом вводимых примесных соединений. Обсуждены основные критерии подбора примесей, целенаправленно влияющих на процесс окисления, рассмотрены способы их введения в систему, проанализированы экспериментальные результаты, касающиеся кинетики и механизма подобных процессов.

Библиография – 90 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1898
II. Окисление кремния при воздействии примесных соединений	1900
III. Примесное термооксидирование арсенида галлия	1909
IV. Особенности воздействия примесных соединений на термическое окисление фосфида индия	1915

I. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки используются в различных областях современной техники: микроэлектронике, оптоэлектронике, лазерной технике и др. Это породило новый поток информации о различных аспектах создания тонкопленочных материалов, их строении, свойствах, условиях получения и возможностях практического применения. Развитию этих исследований в немалой степени помогает и создание современных мощных инструментальных физических методов, таких, как электронная оже-спектроскопия (ЭОС), рентгено-электронная спектроскопия (РЭС), масс-спектрометрические методы анализа (МСМА), в том числе и локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА), инфракрасная спектроскопия (ИКС), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), рентгеноспектральный анализ (РСА), другие электронно-зондовые и оптические методы. Именно развитие исследований в области тонких пленок значительно стимулировало разработку новых прецизионных физических методов контроля состава, структуры и свойств материалов. Исследование процессов формирования тонких пленок с разнообразными свойствами на поверхности твер-

дых тел в значительной мере способствовало развитию представлений о кинетике и механизме гетерогенных реакций типа твердое—газ и твердое—твёрдое.

При изучении кинетики и механизма формирования тонких оксидных пленок на поверхности твердых тел установлено, что значительную роль в этих процессах играют явления массопереноса (диффузии и электромиграции) частиц через растущую пленку. В связи с этим появились «физические» модели роста пленок, в которых основной акцент делается на выяснении природы диффундирующих частиц, определении скорости и механизма массопереноса. Однако при этом несколько в стороне остается химический аспект проблемы — роль химического взаимодействия компонентов при образовании и росте тонких пленок. Между тем, основываясь на одной из ключевых идей современной химии — о зависимости состава и свойств веществ от условий получения и природы химической связи в них,— можно решить основную задачу этой науки, а именно создание новых материалов с заданными свойствами.

Установление корреляций (а в итоге — причинно-следственных связей) между режимом получения — условиями процесса, его кинетикой и механизмом — составом и свойствами тонких пленок и гетерогенных тонкопленочных структур позволяет не только расширить представления о химизме процессов, но и получить материалы с широким спектром свойств. Применительно к созданию диэлектрических пленок на поверхности полупроводников в ходе их термического окисления один из методов решения этой задачи — введение в окислительную атмосферу или на поверхность подложки определенных, специальным образом подобранных примесей, которые, радикально влияя на кинетику и механизм процесса роста пленок, могут в итоге изменить в требуемом направлении их состав и свойства. Этот метод можно назвать примесным термооксидированием полупроводников. Как выяснилось, роль вводимых примесей своеобразна, причем весьма существенно то, что она определяется не только (и не столько) их концентрацией, но и природой, т. е. можно говорить о специфическом действии различных примесей. Это действие, в первую очередь, заключается в изменении характера химических реакций, ответственных за рост пленок, однако включение примеси в сформированный слой, естественно, влияет и на кинетику массопереноса окислителя в нем. При исследовании были обнаружены и сформулированы некоторые общие закономерности процессов примесного термооксидирования, которые, как оказалось, носят универсальный характер, позволяющий использовать единый подход при создании диэлектрических слоев на различных полупроводниковых материалах.

Изучение процессов примесного термооксидирования базируется на сочетании формально-кинетических исследований и современных инструментальных физических и физико-химических методов, позволяющих однозначно установить состав образующихся продуктов взаимодействия, распределение компонентов по толщине слоя, изменение состава и структуры слоев и подложек, а следовательно, получить всестороннюю информацию о зависимости состава пленок от режима формирования, кинетике и механизмах процессов. Привлечение методов химического травления, изучения вольт-фарадных и динамических вольт-амперных характеристик позволяет установить взаимосвязь между условиями получения и электрическими характеристиками, слоев и МДП-структур на их основе (электрическая прочность, подвижность носителей заряда, плотность поверхностных состояний, эффективные поверхностный и объемный заряды и т. п.).

II. ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПРИМЕСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Кремний пока является основным материалом в технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем (ИС), а SiO_2 обладает уникальным сочетанием физико-химических и диэлектрических свойств, что обуславливает его широкое применение в микроэлектронике в качестве универсального многофункционального диэлектрика. Формирование гетероструктур Si/SiO_2 , может служить модельным процессом в химии гетерогенных реакций в силу следующих обстоятельств.

1. Высокосимметричная структура кремния позволяет сравнительно просто моделировать процесс окисления на атомном уровне.

2. Высокая степень стехиометричности SiO_2 и соответственно хорошая воспроизводимость при разных условиях получения.

3. Склонность SiO_2 к стеклообразованию, исключающая такие побочные эффекты, как диффузия окислителя по межкристаллитным границам, сегregationия примесей и т. п.

4. Отсутствие потока атомов из подложки в пленку, из-за чего собственное окисление происходит только на движущейся внутренней границе раздела, а обнаруживаемые иногда в пленке атомы кремния, не связанные с кислородом [1], обязаны своим появлением очень резкому ее продвижению, «проваливанию» внутрь подложки. При осаждении же слоев прирост толщины обеспечивается продвижением исключительно внешней границы раздела, и подложка влияет лишь на начальные стадии процесса (адсорбция, зародышеобразование), на последующих стадиях ее природа не оказывается, что делает возможным построение универсальных моделей.

5. Достаточное совершенство границы раздела кремний/диэлектрик и малая толщина переходного слоя дают возможность применить к гетероструктуре Si/SiO_2 модель «резкого перехода» [2].

6. Собственный термический оксид на кремнии, выращенный в «чистых» условиях, является своего рода эталоном, с которым сопоставляются оксидные слои, полученные любым другим методом.

Собственное термическое окисление кремния описывается достаточно простой моделью Диля и Грова [3], а также уточняющими моделями [4–13], которые дают аналогичные кинетические уравнения. Согласно общим представлениям, при высоких температурах рост пленки на поверхности, покрытой естественным оксидом (~ 3 нм), сначала следует линейному закону, где лимитирующей стадией считается химическая реакция на границе раздела Si/SiO_2 . Следовательно, слой естественного оксида практически не является барьером для диффузии частиц окислителя. По мере роста толщины собственной пленки ее барьерные функции возрастают, скорости реакции и диффузии становятся соизмеримыми, что отвечает линейно-параболическому режиму окисления. В дальнейшем диффузия становится лимитирующим фактором, и осуществляется параболическое окисление.

Однако уже при таком описании возникают чисто математические трудности, связанные с определением вклада поверхностной реакции и диффузии в общий процесс. Вследствие этого эффективная энергия активации (ЭЭА) считается интегральной характеристикой всего процесса. Представление же о скачкообразном изменении реакционного контроля на диффузионный является довольно грубым приближением, поскольку в реальных условиях переход от одного контроля к другому осуществляется непрерывно и постепенно. Предложена [14] формальная модель, отражающая эту постепенность и позволяющая определить температурно-временной интервал смены контролирующей стадии и вклад каждой составляющей в пределах этого интервала.

Еще одной проблемой является возможный полный учет факторов, влияющих на рассмотренные выше составляющие процессы. Это — приро-

да диффундирующих частиц, поля и деформационные напряжения вблизи границы раздела и в объеме оксида, генерация дефектов в ходе окисления, влияние степени легирования подложки и т. д. Наиболее полно такие факторы учтены в работах [10–13]. Важным является установление типов всех диффундирующих частиц, ответственных за прирост толщины слоя.

Поскольку в пленке имеются потоки и нейтральных, и заряженных частиц окислителя [8, 15], правомерно рассмотрение общего случая — смешанной диффузии и электромиграции. Однако такое рассмотрение иногда приводит к громоздким выражениям даже для собственного окисления кремния [16], мало пригодным для более сложных процессов. Несмотря на учет разного количества факторов в разных работах, окончательные уравнения в общем случае описывают линейно-параболическое окисление и отличаются лишь коэффициентами.

Весьма продуктивным оказался противоположный подход: формально-кинетическое описание процесса на основании предельно обобщенного формализованного кинетического уравнения:

$$d = k^n \tau^n, \quad (1)$$

где d — толщина слоя; τ — время процесса его формирования; k — интегральная константа скорости процесса.

Это уравнение не учитывает конкретного механизма отдельных стадий, а характеризует процесс в целом. Для собственного окисления кремния показатель n изменяется в пределах 1–0,5, отражая постепенный переход от реакционного контроля к диффузионному. Такое соотношение позволяет описывать любые новые процессы формирования слоев на любых подложках и осуществлять сравнительный формально-кинетический анализ.

Необходимость поиска новых процессов формирования диэлектрических слоев на кремнии, на первый взгляд, не диктуется запросами практики, поскольку собственный оксид кремния в общем удовлетворяет требованиям технологии полупроводниковых приборов и ИС. Однако при переходе к гибкой технологии становится очевидным, что вместо универсального многоцелевого диэлектрика в ряде случаев целесообразнее использовать слои с модифицированными для конкретной цели свойствами. Не менее актуальной остается и проблема снижения времени высокотемпературной обработки подложек и гетероструктур, что позволит уменьшить диффузионное «размытие» элементов ИС.

Уже первые работы по окислению сильно легированного кремния [17, 18] показали зависимость кинетики роста пленок от уровня легирования. Естественно, что при этом меняется и механизм процесса, а следовательно, и свойства пленок. Систематическое исследование окисления диффузионно- и ионно-легированных подложек [19–29] позволило выявить влияние примесей, находящихся в элементном состоянии, на кинетику и механизм процесса окисления, состав и свойства оксидных слоев.

В целом кинетические зависимости процессов термооксидирования как диффузионно-, так и ионно-легированных подложек сходны с известными зависимостями для слаболегированного, эталонного кремния. Во всех случаях окисление протекает либо в линейно-параболическом, либо в параболическом режиме, однако скорость его закономерно изменяется: $v_{\alpha t} < v_d < v_n$ (индексы α , d , n относятся соответственно к эталонному процессу, диффузионным и ионно-легированным слоям кремния). Ускорение процесса в двух последних случаях (в 1,5–3 раза) способствует и более быстрому по сравнению с эталонным переходу от линейно-параболического окисления к параболическому.

Смена механизма особенно отчетливо проявляется при окислении в смеси H_2O (пар) + O_2 , когда регулярные слои формируются за весьма ма-

льные промежутки времени. По сравнению с ионной имплантацией диффузионное легирование не вызывает заметных нарушений структуры подложки, и поэтому можно считать, что здесь ускорение процесса обусловлено в основном влиянием примеси, а при ионном легировании — совокупным действием примеси и радиационных дефектов. Однако установлено [25], что основное влияние на скорость процесса оказывает природа самой примеси, и лишь в начальный момент окисления ускоряющим фактором являются радиационные дефекты. Имплантация в кремний химически нейтральной примеси (Ar^+) практически не изменяет скорости его окисления по сравнению с эталоном вследствие быстрого отжига радиационных дефектов. Кроме того, при двойной имплантации (Ar^++As^+ или Ar^++Sb^+) общая концентрация радиационных дефектов выше, чем при ионном легировании только одной активной примесью, однако скорость процесса максимальна при однократной имплантации.

В рассматриваемых случаях роль примеси сводится к передаче кислорода ее окисленными формами кремнию, причем этот процесс протекает быстрее, чем прямое окисление подложки. Взаимодействия типа



были названы транзитными [30, 31]. При окислении легированного кремния они наиболее заметны при невысоких температурах и малом времени процесса, когда вклад реакционной составляющей велик и максимальна поверхностная концентрация примеси.

Сходство кинетики рассматриваемых процессов и эталонного подтверждается близостью значений показателя степени в кинетическом уравнении (1) и ЭЭА. Имеется аналогия механизмов процессов; усложнение механизма при переходе от эталонных к легированным и имплантированным подложкам заключается лишь в появлении параллельного транзитного окисления с участием примеси. Поток диффундирующих сквозь пленку частиц окислителя на внутренней границе раздела (или вблизи нее) «делится» на два: первый непосредственно взаимодействует с подложкой, а второй — посредством первоначального окисления примеси с последующей передачей кислорода кремнию.

Близость кинетических закономерностей и механизмов окисления легированных и эталонных подложек приводит к сходству составов и свойств полученных пленок. Они представляют собой практически чистый SiO_2 , слабо легированный соответствующей примесью ($\sim 1\text{--}3$ ат.%; РСА, ЭОС), электрофизические характеристики также близки к таковым для эталона.

Особенности роста пленок в этих процессах связаны с физико-химической природой примеси. Так, влияние донорных и акцепторных примесей, имплантированных в кремний, на характер изменения процесса во времени различно. Донорные примеси (фосфор, мышьяк, сурьма) ускоряют рост пленок преимущественно на начальном этапе, т. е. влияют в основном на реакционную составляющую. Акцепторная примесь (бор) обусловливает относительную стабильность ускорения процесса и значений ЭЭА, что объясняется величиной коэффициента распределения бора между кремнием и SiO_2 [9] и возможностью действия не только на реакционную, но и на диффузионную составляющую процесса. Этим же объясняются непрерывный характер изменения параболической константы скорости окисления (рассчитанной на основе модели Диля и Грова [3]) от температуры, линейная зависимость скорости окисления от концентрации внедренной примеси на всех этапах процесса и отличие кинетики травления выращенных оксидных слоев, от таковой для эталона.

Наблюдаемое ускорение процесса нельзя связать с каталитическим эффектом, поскольку последний предполагает наряду с увеличением скоро-

сти снижение энергии активации. В рассматриваемых же случаях не было заметно снижения этой величины.

Таким образом, химическое действие примеси (передача кислорода кремнию за счет транзитного взаимодействия) играет решающую роль в ускорении процесса термического окисления кремния. Примесь вводили в элементной форме, что и позволило выявить влияние конкретного элемента на кинетику и механизм окисления. Одним из критериев выбора ускоряющего элемента-примеси является возможность самопроизвольного протекания транзитного взаимодействия (2), оценить которую можно термодинамическим путем [32]. Одновременно нужно учитывать и вероятность других реакций, конкурирующих с транзитным взаимодействием. Например, как показал термодинамический расчет [30], оксиды ряда переходных металлов способны к передаче кислорода кремнию. Однако выделяющийся при этом металл образует с подложкой силициды, в результате чего повторное окисление металла с возобновлением транзита невозможно. Введение же такого металла непосредственно в подложку сразу приводит к образованию силицидных фаз. Именно по этой причине, несмотря на то, что типичными катализаторами окисления являются как раз некоторые переходные металлы и их оксиды, в данном случае идентифицировать каталитический эффект вряд ли возможно. Поэтому результаты ряда работ [33, 34], в которых отмечалось якобы сильное каталитическое действие переходных металлов (Pt, Pd и т. д.), допускают и иную интерпретацию: образование силицидных фаз и нарушение ламинарности потока при близком контакте кремния с металлической иглой.

Более плодотворным является использование примесей в виде бинарных соединений, так как при этом имеется возможность воздействия обоих компонентов примеси — катионаобразователя и анионообразователя — на кинетику и механизм процесса, причем воздействие может быть не только независимым, но и кооперативным. Путем выбора разных классов соединений с одним и тем же катионаобразователем (или анионообразователем) можно выявить общие закономерности, присущие данному классу, и особенности, определяемые каждым компонентом примеси в отдельности, что позволит модифицировать свойства SiO_2 как минимум по двум направлениям сразу. В транзитном взаимодействии участвуют оксиды, и если их использовать в качестве примесей, то можно получить своего рода эталон для выяснения роли аниона. Кроме того, анион кислорода один из немногих, позволяющих осуществить два способа введения примеси в систему: через газовую фазу (неограниченный источник примеси) и нанесением на окисляемую поверхность слоя регулируемой толщины (ограниченный источник). Это необходимо для выяснения влияния на кинетику и механизм роста слоев способа введения примеси в систему.

Установлено, что при введении оксидов в систему транзитное взаимодействие в чистом виде определяет ускорение процесса лишь в тех случаях, когда примесный оксид индифферентен по отношению к растущему слою SiO_2 . Так, окисление в присутствии Ga_2O_3 и In_2O_3 [35] характеризуется практически теми же кинетическими параметрами, что и процессы на эталонном или сильно легированном кремнии ($n=0,5 \div 1$, близкие величины ЭЭА и ускорения процесса по сравнению с эталонным). По своему составу слои приближаются к SiO_2 (ИКС, РСА), однако включение некоторого количества галлия (индия) в пленки положительно сказывается на их электрофизических характеристиках [36].

Если оксид примеси способен к взаимному растворению с образованием стеклообразных слоев



то кинетика резко отличается от эталонного и от чисто транзитного процессов. Так, при введении в газовую фазу оксидов B_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3

[37–40] ускорения составляют 50–600 раз. Как правило, ЭЭА высоки (достигают 950 кДж/моль), а значения n могут быть как меньше 0,5 (0,3), так и больше 1 (до 2,16). Последнее обусловлено реакциями, приводящими к увеличению толщины слоя, как на внутренней, так и на внешней границах раздела. Полученные слои представляют собой элементсиликатные стекла (ИКС, РСА, ЛРСМА). Вблизи внутренней границы раздела обнаружены примеси (В, Pb, Sb, Bi), что подтверждает транзит (2).

Таким образом, два параллельных процесса – транзит и стеклообразование – вносят вклад в ускоренный прирост толщины пленки. Если при эталонном окислении или окислении сильно легированных образцов в первом случае удавалось выделить последовательность этапов, а во втором – игнорировать собственное окисление, рассматривая лишь ускоряющий фактор (диффузия окислителя – транзит – окисление элемента-примеси – возобновление транзита), то при наличии двух параллельных ускоряющих процессов, каждый из которых протекает через ряд последовательных стадий, необходимо ввести понятие определяющего процесса [41]. Это наиболее быстрый из параллельных процессов, вносящий наибольший вклад в прирост толщины слоя. Последнее дополнение существенно, так как самый быстрый из параллельных процессов может не иметь отношения к приросту толщины и в кинетическом плане он не будет определяющим (например, диффузия элемента, выделившегося по реакции (2), в подложку или пленку). Поскольку определяющий процесс многостадиен, в нем имеет смысл выделять лимитирующую стадию как наиболее медленную в этой последовательности.

Ясно, что определяющим процессом при окислении с участием примесей является либо транзит (окисление сильно легированного кремния; при введении Ga_2O_3 и In_2O_3), либо стеклообразование (в присутствии B_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3). Лимитирует транзит всегда диффузия окислителя (либо O_2 , либо H_2O (пар), либо $\text{Э}_x\text{O}_y$) к внутренней границе раздела через пленку, близкую по свойствам к SiO_2 . При определяющем процессе стеклообразования лимитирующей стадией также является массоперенос $\text{Э}_x\text{O}_y$. Однако здесь он происходит не через SiO_2 , а через элементсиликатное стекло, обладающее менее упорядоченной и более разрыхленной структурой, что сильно увеличивает скорость переноса. Кроме того, в исследованном температурном интервале некоторые примесные оксиды (PbO , Bi_2O_3) могут находиться в расплавленном состоянии, что также облегчает массоперенос $\text{Э}_x\text{O}_y$.

Способ введения примесного оксида в систему, не затрагивая существенным образом механизм процесса (число стадий, их характер и последовательность), сильно влияет на темп прироста слоя (и тем самым на кинетические характеристики). Очевидно, что при окислении структур $\text{Si}/\text{Э}_x\text{O}_y$ с нанесенным на поверхность слоем оксида и определяющий процесс, и его лимитирующая стадия будут теми же самыми, что в предыдущем случае. Особенности способа заключаются в следующем: 1) транзитное взаимодействие развивается уже в начальный момент времени на сформированной границе раздела кремний/оксид при высокой поверхностной концентрации примеси; 2) последний фактор обеспечивает интенсивный транзит с перекрытием полей локальных перегревов [42]; 3) взаимная диффузия компонентов в процессе стеклообразования через заранее сформированный плотный примесно-оксидный слой затруднена по сравнению с массопереносом через рыхлую элементсиликатную пленку, формирующуюся в процессе введения примеси через газовую фазу; 4) помимо рассматриваемых параллельно-последовательных процессов, в конечном итоге способствующих увеличению толщины результирующей пленки, необходимо учитывать конкурирующий процесс испарения нанесенной примесной пленки, приводящий к уменьшению ее толщины. Вследствие

всех этих причин для процессов окисления гетероструктур $\text{Si}/\text{Э}_x\text{O}_y$ характерны показатели степени $n < 0,5$, а также несколько пониженные значения ЭЭА.

Итак, когда реакция взаимного растворения оксидов (стеклообразование) возможна, именно она обеспечивает основной прирост массы пленки и является определяющим процессом, от которого зависит и состав результирующих слоев. Возможность или невозможность транзита и стеклообразования в первую очередь определяется природой элемента-катионообразователя.

Способ введения примеси в систему, как правило, диктуется типом элемента-анионообразователя примеси. Сульфиды элементов IIIA – VA групп целесообразно наносить непосредственно на окисляемую поверхность кремния, поскольку испарение этих соединений при высоких температурах (и в кислородной среде), используемых при выращивании пленок, невозможно без разложения и химического превращения. Другими словами, имеет смысл создание ограниченного источника примеси.

Темп прироста слоев при термооксидировании $\text{Si}/\text{Э}_x\text{S}_y$ такой же, как для $\text{Si}/\text{Э}_x\text{O}_y$; показатель степени n меньше 0,5 (0,12–0,40) и, как правило, снижается с течением времени (до 0,05); ЭЭА составляют 140–540 кДж/моль в зависимости от природы элемента-катионообразователя примеси и этапа процесса [36]. Окисление гетероструктур $\text{Si}/\text{Э}_x\text{S}_y$ происходит в два или три этапа. На первом этапе нанесенный сульфидный слой трансформируется по схеме сульфид–сульфат–оксисульфат–оксид (ИКС, РСА, ЛРСМА). Учитывая высокие температуры термооксидирования этих гетероструктур, следует подчеркнуть, что, поскольку этот этап лимитируется диффузией кислорода через весьма рыхлый сульфатно-оксисульфатный слой, он завершается очень быстро и, как правило, удается зарегистрировать прирост слоя, начиная со второго этапа. К этому моменту фронт продвижения примесного оксида как конечного продукта окисления сульфида достигает подложки и обеспечивает транзит.

Отметим, что оксиды, входящие в состав оксисульфатных фаз, также способны вступать в подобные реакции. Транзит является определяющим процессом в случае окисления гетероструктур $\text{Si}/\text{Э}_x\text{S}_y$, у которых продукты окисления сульфида не образуют стеклообразных слоев с SiO_2 . Тогда рост пленки ограничивается данным этапом, например, как в гетероструктурах $\text{Si}/\text{In}_2\text{O}_3$ с $n_{ep} = 0,13$ [43]. Здесь лимитирующей стадией является массоперенос примесного оксида, связанного в пленке (ограниченный источник примеси), к внутренней границе раздела; в отсутствие стеклообразования он заторможен, и ускорение процесса со временем быстро затухает. Результирующий слой состоит из примесного оксида, и лишь вблизи внутренней границы раздела возрастает концентрация SiO_2 (РСА, ИКС, МСМА). Некоторое продвижение последнего от внутренней границы раздела к внешней благоприятно сказывается, видимо, на образовании мостиковых связей и «залечивании» дефектов. Поэтому результирующий слой представляет собой диэлектрическую пленку, хотя In_2S_3 и является полупроводником.

Если возможно стеклообразование, то оно добавляется к указанной последовательности, т. е. следует за транзитом. В этом случае именно этот процесс определяющий, он приводит к формированию элементсиликатного слоя (ИКС, РСА, МСМА, ЛРСМА). Лимитирует его массоперенос примесного оксида, входящего в состав нанесенной пленки, к внутренней границе раздела, протекающий быстрее, чем аналогичный процесс в отсутствие стеклообразования. Этот этап и является первым из регистрируемых (после быстрого окисления нанесенного сульфидного слоя) для гетероструктур Si/GeS_2 , Si/PbS , $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{Si}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ [44–47]. Значения n здесь составляют 0,22–0,40; ЭЭА равны 180–240 кДж/моль.

Формированием элементсиликатного каркаса процесс не заканчивается, поскольку входящий в него примесный оксид способен к массопереносу (лимитирующая стадия) и дальнейшему транзиту (определяющий процесс), что приводит в конечном итоге к формированию кремнийоксидного каркаса (ИКС, РСА). На данном этапе имеет место более сильное торможение переноса компонента примеси, связанного в сетке элементсиликатного стекла, по сравнению с предыдущим этапом, когда большая часть его находится в виде оксида. Поэтому формирование элементсиликатного каркаса происходит быстро, а кремнийоксидного — гораздо медленнее. Этому этапу отвечают очень малые значения n (0,18–0,05) и ЭЭА, равные 240–540 кДж/моль.

Особенности рассматриваемых процессов зависят и от типа элементатионообразователя. Если стеклообразование ограничено, то массоперенос примеси сильно заторможен и переход от элементсиликатного каркаса к кремнийоксидному затруднен так, что последний в чистом виде в используемом температурно-временном интервале практически не удается зафиксировать. Так обстоит дело при окислении гетероструктуры Si/GeS_2 , где в системе $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ растворимость ограничена [44]. Сурьма же образует самый термически нестойкий сульфид в рассматриваемом ряду и соответственно при окислении гетероструктур $\text{Si}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ наиболее сильно выражен конкурирующий процесс испарения нанесенного сульфида, заметно снижающий в первоначальный момент окисления толщину нанесенного примесного слоя [46].

Стабильность окисисульфатов висмута обуславливает определенную задержку процесса на стадии окисления сульфидного слоя [47]. Наиболее же быстрое превращение сульфида в оксид происходит для свинца. Это обстоятельство, наряду с интенсивным протеканием реакций (2) и (3), а также облегченный массоперенос оксида примеси в рыхлой сетке свинцовосиликатного стекла ведут к практически мгновенному формированию свинцовосиликатного каркаса и быстрой замене в нем свинцовооксидной составляющей на кремнийоксидную [45].

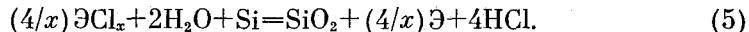
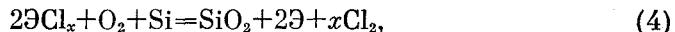
Таким образом, термооксидирование гетероструктур $\text{Si}/\text{Э}_x\text{S}_y$ позволяет получать диэлектрические слои с высокой скоростью роста (ускорение от 5 до 60 раз). Анионообразователь — сера — обеспечивает постепенное развитие процесса и формирование результирующих слоев в условиях, более мягких, чем создаваемые при окислении гетероструктур $\text{Si}/\text{Э}_x\text{O}_y$, а также в присутствии оксидов в газовой фазе. В то же время сера отсутствует в конечном продукте, испаряясь преимущественно в виде SO_2 в ходе превращения сульфата в оксид. Последний при стеклообразовании в системе, полностью расходуется на транзит; часть выделившегося по реакции (2) элемента-примеси диффундирует в подложку, а часть — в пленку, а затем испаряется. Поэтому в рассматриваемых примесных процессах можно получать относительно чистые кремнийоксидные слои удовлетворительного качества [36] и за короткое время.

Несомненно, плодотворна идея введения в пленку анионов, «задерживающих» в ней и обеспечивающих изменение ее свойств в нужном направлении. Здесь предпочтение следует отдать хлору. Появился ряд работ [48–52], в которых показано влияние хлора на свойства слоев и гетероструктур кремний/оксид, заключающееся в снижении нестабильности МОП-структур, увеличении времени жизни неосновных носителей в кремниевой подложке и электрической прочности пленок, снижении плотности поверхностных состояний на границе Si/SiO_2 , подавлении генерации дефектов упаковки и их «заличивании».

Учитывая изложенное выше, имеет смысл хлор вводить в паре с катионом, т. е. использовать окисление с участием примесных хлоридов. Тип элемента-анионообразователя и здесь определяет способ введения.

примеси в систему — испарение из газовой фазы. Используемые хлориды элементов IIIA — VA групп — сравнительно легколетучие соединения, и их легко ввести в газовую фазу, а вот использовать метод осаждения на подложку практически невозможно из-за их высокой химической активности и склонности к гидролизу.

Несмотря на то, что при высоких температурах в окисляющей среде (к тому же содержащей неконтролируемое количество паров воды) используемые примесные хлориды в разной степени подвержены пиролизу и пирогидролизу, различие кинетики процессов окисления кремния при испарении из газовой фазы примесей с одним и тем же катионообразователем — оксидов и хлоридов — позволяет считать возможным участие последних в реакциях «хлоридного» транзита



Термодинамическая возможность этих реакций является одним из критериев выбора хлоридов-примесей и одновременно подбора окисляющей среды. Так, для GaCl_3 и InCl_3 термодинамически невозможна реакция (4), поэтому окисление кремния в присутствии этих хлоридов осуществляется в смеси H_2O (пар) + O_2 . Если же невозможны обе реакции, то хлорид в качестве примеси может быть использован лишь для введения в газовую фазу летучего соединения данной примеси (если давление пара, например хлорида, гораздо выше, чем соответствующего оксида) при условии, что в системе преимущественно протекают пиролиз и пирогидролиз хлорида, а оксидный транзит (2) термодинамически возможен.

Термооксидирование кремния в присутствии хлоридов (GaCl_3 , InCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , PbCl_2 , GeCl_4 и PCl_3) [53—59] происходит в линейно-параболическом режиме. Для GaCl_3 , InCl_3 , SbCl_3 и BiCl_3 , определяющим процессом являются реакции (4) или (5), лимитируемые массопереносом хлоридных фрагментов сквозь растущий слой. При этом имеются встречные потоки хлора или хлороводорода, образующихся на внутренней границе раздела в ходе тех же реакций и обусловливающие наблюдаемые в растущих пленках прорывы [36]. Последние в определенной степени облегчают перенос примеси к реакционной поверхности. Выращенные пленки в основном состоят из SiO_2 , слабо легированного хлором и (в разной степени) катионообразователем примеси (ИКС, РСА, РЭС, ЛРСМА). Присутствие хлора вблизи внутренней границы раздела (РЭС, ВИМС, ЛРСМА) доказывает хлоридный транзит (4) и (5). Если бы решающую для роста пленок роль играла реакция (2), то, вероятно, происходило бы подтравливание пленки хлором и хлороводородом — продуктами превращения хлоридов — вблизи внешней границы раздела.

Степень легирования пленок катионообразователем и ускорение их роста по сравнению с эталоном (особенности процесса) и здесь обусловлены природой элемента-катионообразователя. Ускорение для GaCl_3 и InCl_3 составляет $\sim 1,5$, для SbCl_3 и BiCl_3 ~ 2 раза. Это обусловлено возможностью реакции (3) для SbCl_3 и BiCl_3 . Склонность к стеклообразованию наиболее заметно выражена у висмута, и уровень легирования пленок висмутом наивысок (РСА, ЛРСМА). Однако в данных процессах концентрация оксидов-примесей как вторичных продуктов окисления элементов, выделившихся по реакциям (4) и (5), невелика. Таким образом, физико-химические особенности элементов-катионообразователей (Ga , In , Sb , Bi) обуславливают характер определяющего процесса и соответственно его контролирующей стадии.

В области сравнительно низких температур окисления (750 — 950°C) основным ускоряющим агентом при выращивании пленок в присутствии хлорида свинца [57] является первоначально введенная примесь. Уста-

новлено, что при этих температурах большая часть $PbCl_2$ поступает к окисляемому образцу в химически неизменном состоянии. Для данного процесса можно выделить такую последовательность: 1) массоперенос примесного хлорида к внутренней границе раздела; 2) транзитное взаимодействие с участием $PbCl_2$ по типу (4); 3) окисление свинца, выделившегося в ходе транзита; 4) стеклообразование по типу (3). Поскольку результирующая пленка представляет собой свинцовосиликатное стекло (ИКС, ЛРСМА), определяющим процессом на этом этапе является взаимное растворение оксидов (3), которое, однако, опосредованно лимитируется массопереносом $PbCl_2$ от внешней границы раздела к внутренней. В рыхлой пленке свинцовосиликатного стекла этот процесс не сильно заторможен, о чем свидетельствует близкое к 1 значение показателя n ($n_{ep}=0,84$).

Основное влияние на кинетику и механизм окисления в области высоких (1100–1200°C) температур оказывают оксидные формы свинца, являющиеся продуктом превращения $PbCl_2$ в газовой фазе. На этом этапе сохраняется характер определяющего процесса (стеклообразование), лимитирующей стадией является массоперенос PbO к внутренней границе раздела. При средних температурах (1000 и 1050°C) активными реагентами становятся одновременно хлорид и оксид свинца [57]. Наиболее благоприятные в данном процессе условия для быстрого формирования пленок создает $PbCl_2$. Ускорение роста слоев в интервале 750–950°C максимально (22 раза), а в интервале 1100–1200°C – минимально (3–5 раз), в диапазоне 1000–1050°C промежуточные значения ускорения (6–12 раз). В пленках, отвечающих низкотемпературному этапу, обнаружен хлор (ЛРСМА), что наряду с наличием свинца в подложке (РСА, ЛРСМА) служит доказательством хлоридного транзита (4).

Природа элементов-cationообразователей обуславливает относительную стабильность хлоридов во всем исследованном температурном интервале ($GaCl_3$, $InCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$) или в определенной его части ($PbCl_2$), и соответственно определяющее влияние первоначально введенной примеси на закономерности роста пленок и их свойства.

Напротив, $GeCl_4$ и PCl_3 [55, 56, 58] еще в газовой фазе претерпевают практически полный пиrogидролиз и превращаются в соответствующие оксиды. Последние создают поток примеси в пленке, и массоперенос фрагментов $Ge(P)_xO_y$ лимитирует ее рост в целом. На развитых этапах процесса определяющим является стеклообразование (ИКС, РСА); в начале же возможен «индукционный» период роста пленки (процесс с $GeCl_4$), обусловленный конечными скоростями пиrogидролиза хлорида и осаждения соответствующего оксида на подложку, а также ограниченностью взаимного растворения в системе $Er_xO_y - SiO_2$. Эти особенности процессов обусловлены свойствами элементов-cationообразователей примесей, имеющихся в рассмотренном ряду хлоридов наиболее ярко выраженные неметаллические свойства и соответственно образующих нестойкие хлориды.

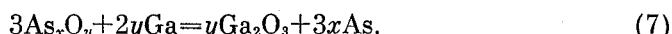
Изменение механизма термооксидирования кремния при введении в газовую fazу примесных хлоридов по сравнению с эталонным окислением [3, 18, 36], термооксидированием в присутствии галогенов и галогеноводородов [48], с одной стороны, и по сравнению с выращиванием пленок в присутствии оксидов, с другой, – приводят к заметному различию свойств пленок. Так, при «хлорном» и «хлороводородном» окислении хлор, как известно, концентрируется вблизи внутренней границы раздела [60], а в рассмотренных выше случаях получены пленки, сравнительно равномерно легированные примесными катионами и хлором (РЭС). При этом меняется кинетика их травления, примерно на порядок снижается величина подвижного заряда (для $SbCl_3$ и $BiCl_3$; а для $GeCl_4$, $PbCl_2$, PCl_3 он отсутствует), а также несколько уменьшаются поверхностный заряд и

плотность поверхностных состояний. Однако две последние характеристики для рассмотренных хлоридных процессов хуже, чем для «хлорных» и «хлороводородных», поскольку имеют место нарушения внутренней границы раздела и повышенная дефектность пленок, обусловленные протеканием реакций (4) и (5), выделением газообразных продуктов и их прорывами в направлении внешней границы раздела.

III. ПРИМЕСНОЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Изложенные выше представления об участии примесей в процессе формирования оксидных слоев на кремнике могут в основном быть распространены и на другие полупроводниковые материалы, в частности на соединения типа $A^{III}B^V$. Основной принцип подбора примеси с точки зрения способности ее или ее производных к транзитной передаче кислорода применим и в этом случае. Второй же тип определяющих процессов — стеклообразование — здесь не играет существенной роли, так как он заторможен при низких температурах окисления, характерных для соединений $A^{III}B^V$. Тем не менее заметное в ряде случаев взаимное растворение в оксидных системах $A_2^{III}O_3 - B_m^{V}O_n$; $A_2^{III}O_3 - \text{Э}_xO_y$; $B_m^{V}O_n - \text{Э}_xO_y$ может способствовать улучшению свойств диэлектрических слоев, уменьшающих их дефектность.

По сравнению с кремнием процесс окисления важнейшего из соединений типа $A^{III}B^V$ — арсенида галлия — имеет ряд особенностей, затрудняющих формирование качественных диэлектрических слоев. Во-первых, не удается выделить последовательность процессов, поскольку параллельно с диффузией кислорода к подложке всегда происходит диффузия галлия и мышьяка в пленку. Таким образом, в пленке всегда имеются встречные потоки компонентов. При этом реакции, обеспечивающие прирост массы слоя, возможны уже не только на внутренней, но и на внешней границе раздела, а также в объеме пленки. Во-вторых, испарение летучего компонента подложки (мышьяка) обуславливает как несовершенство границы раздела полупроводник/диэлектрик, так и повышенную дефектность растущей пленки. В свою очередь деструкция подложки вынуждает применять при окислении GaAs сравнительно невысокие температуры, при которых исследуемые процессы переноса сильно заторможены. В-третьих, как показывает термодинамический расчет [61], собственное термическое окисление GaAs само является транзитным, поскольку окисляясь, мышьяк затем передает кислород галлию



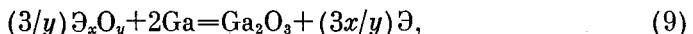
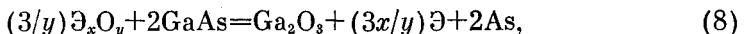
Соответственно термодинамически стабильными парами являются $Ga_2O_3 - GaAs$ и $Ga_2O_3 - As$ [62]. Выделившийся в ходе реакций собственного транзита (6) и (7) мышьяк концентрируется на внутренней границе раздела и отрицательно влияет на свойства получаемых в дальнейшем МДП-структур [63]. Отмеченные особенности обуславливают сложность состава получаемых слоев, а также сильную его зависимость от параметров процесса. В общем случае пленки, выращенные на GaAs при его термическом окислении, состоят из Ga_2O_3 , As , As_2O_3 и $GaAsO_4$ [62, 64, 65], причем в слоях, полученных в не слишком жестких условиях, преобладает первая из названных составляющих.

Таким образом, примесный транзит необходим для ускорения окисления как галлиевого, так и мышьякового компонента подложки, чтобы повысить скорость формирования слоя, преимущественно состоящего из Ga_2O_3 , и увеличить эффективность окисления мышьяка, способствуя тем

самым сегрегации его в пленке не в элементном, а в окисленном состоянии. Последнее обстоятельство обеспечивает «заличивание» дефектов и улучшение свойств пленок и МДП-структур [66].

Выдвинутое положение о транзитном взаимодействии с участием оксидных форм примеси как основном факторе ускорения процесса окисления подложек, имплантированных примесными ионами, нашло свое подтверждение и для арсенида галлия. Установлено, что сурьма, имплантированная в GaAs, ускоряет его окисление, бор не способствует увеличению темпа роста пленок, а фосфор замедляет его [67]. Эти закономерности коррелируют с результатами термодинамических расчетов для соответствующих транзитных процессов и известными сведениями о физико-химических свойствах примесных оксидов [68]. Аналогично кремнию, выявлено сходство кинетических особенностей процессов термооксидирования арсенида галлия, ионно-легированного сурьмой, и эталонного. Однако для гетероструктуры Si/SiO₂ коэффициент распределения сурьмы таков, что она в основном концентрируется на внутренней границе раздела, в соответствующих же гетероструктурах арсенид галлия/оксид сурьма сегрегируется в пленке (ЭОС, ВИМС, МСМА), что благотворно влияет на электрическую прочность последней. Видимо, это обусловлено взаимодействием оксидных форм сурьмы с Ga₂O₃ и As₂O₃ (ИКС).

Термооксидирование GaAs в присутствии в газовой фазе примесных оксидов (GeO₂, SnO, PbO, Sb₂O₃, Bi₂O₃, V₂O₅), способных к транзитному взаимодействию



также обеспечивает ускоренное формирование пленок [69–71]. Ускорение составляет от 2 до 26 раз в зависимости от типа элемента-катионообразователя примеси. Результирующие пленки в основном содержат Ga₂O₃ и слабо легированы оксидами мышьяка и примеси (PCA, MCMA, ИКС, ВИМС).

Влияние оксидов GeO₂ и SnO на кинетику термооксидирования GaAs аналогично. Это обусловлено особенностями испарения данных примесных соединений. Скорость окисления в линейном режиме для обоих процессов меньше по сравнению с параболическим режимом ($n=0,28$ и $0,40$). Согласно [72], при испарении GeO₂ протекают процессы образования GeO, Ge_nO_n и Ge (продукт диспропорционирования GeO), снижающие поверхностную концентрацию примеси в начальный момент окисления. В процессе с участием SnO основное влияние, видимо, оказывают полимерные молекулы Sn₂O₂, Sn₃O₃ и Sn₄O₄, вносящие заметный вклад в общее давление пара примеси; однако они образуются в результате сложного ряда превращений [73], что и обуславливает наличие периода индукции.

Полученные пленки слабо легированы примесным компонентом в отличие от слоев, выращенных в присутствии PbO, Sb₂O₃ и Bi₂O₃ (PCA, ЭОС, ИКС). Свинец, сурьма и висмут в наибольшей степени включаются в растущий слой, однако по сравнению с элементсиликатными стеклами, полученными в соответствующих процессах на кремнии, концентрация их невелика (от 1 до 6 ат. %; PCA, MCMA, ЭОС), что подтверждает заторможенность взаимного растворения собственных и примесных оксидов, обусловленную природой GaAs и его оксида. Достигнутые значительные ускорения (до 26 раз) свидетельствуют об определяющей роли транзитных взаимодействий (8) и (9) в процессах формирования пленок при участии всех изученных оксидов. Транзит может протекать преимущественно на внутренней (Sb₂O₃, $n=0,77$), и внешней границах раздела, а также и в объеме пленок (PbO, $n=1,4$; развитые стадии процессов с GeO₂, SnO, Bi₂O₃, $n=1,10 \div 2,17$). Поскольку основной составляющей получаемых

слоев является Ga_2O_3 , лимитирующей стадией, видимо, во всех случаях служит диффузия из подложки в пленку галлия, необходимого для формирования пленок как по примесно-транзитному механизму, так и в ходе параллельного процесса собственного окисления подложки.

Создание ограниченного источника примеси нанесением соответствующих оксидов на окисляемую поверхность GaAs , как и в случае кремния, приводит к значениям $n < 0,5$ (для гетероструктур GaAs/PbO , $\text{GaAs}/\text{Sb}_2\text{O}_4$, $\text{GaAs}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{GaAs}/\text{V}_2\text{O}_5$, $n = 0,01 \div 0,42$ [74, 75]), что отвечает взаимодействиям в твердой фазе. На внутренней границе раздела уже в начальный момент времени примесный оксид передает кислород галлию подложки. Выделившийся при этом элемент-примесь диффундирует как в подложку, так и в пленку и подвергается дальнейшему окислению. Параллельно происходит и диффузия галлия в нанесенный слой $\text{Э}_{\alpha}\text{O}_{\beta}$, что обусловливает транзит как на внешней границе, так и в объеме слоя. Лимитирующей стадией является диффузия галлия. Результирующие слои в основном представляют собой примесный оксид, содержащий Ga_2O_3 , мышьяк и его оксиды (ИКС, ЭОС, РСА).

Таким образом, при кажущейся идентичности определяющего процесса и лимитирующей его стадии для неограниченного и ограниченного источников примеси имеется и принципиальное различие. В первом случае диффузия галлия происходит в слое, близком по своему составу к собственному оксиду, во втором — к чистому примесному оксиду. Доказательствами транзитных взаимодействий служат образование Ga_2O_3 при окислении гетероструктур GaAs/PbO в аргоне [74], наличие в подложке элемента-примеси и закономерное увеличение содержания Ga_2O_3 по мере продвижения от внешней границы раздела к внутренней (РСА, ЭОС). Опять-таки заторможенность процессов переноса при используемых весьма низких температурах окисления не дает возможности осуществить, как в случае кремния, переход от примесно-оксидного слоя к слаболегированному собственному оксиду.

Немаловажно, что на арсениде галлия может быть достигнуто ускоренное формирование пленок в присутствии оксидов переходных металлов, в частности V_2O_5 . При окислении гетероструктур $\text{GaAs}/\text{V}_2\text{O}_5$ обнаружено не только ускорение прироста толщины слоев (в ~ 6 раз), но и значительное снижение ЭЭА по сравнению с величиной для эталонного процесса, что позволяет интерпретировать механизм процесса как катализический. В этом случае, очевидно, чрезвычайно важен и способ введения примеси в систему. Так, при введении V_2O_5 в газовую fazу (неограниченный источник примеси) нет снижения ЭЭА, определяющим процессом, как и в случае других примесных оксидов, является транзит. Только при ограниченном источнике примеси имеются возможности для развития процесса по гетерогенно-катализитическому механизму (контакт двух твердых faz по всей поверхности, создающий высокую концентрацию поверхностных активных центров и, возможно, обеспечивающий перекрытие полей локальных перегревов).

Такой же замедленный рост пленок по сравнению с параболическим режимом ($n = 0,075 \div 0,43$) наблюдается и для процессов термооксидирования гетероструктур арсенид галлия/сульфида [76–80]. При этом элемент-анионообразователь примеси определяет, как уже отмечалось, основные закономерности процесса и способ введения примеси в систему. Из-за этого и проявляется сходство между рассматриваемыми процессами и окислением аналогичных кремниевых структур. От природы полупроводниковой матрицы зависит интенсивность химических взаимодействий в окисляемой гетероструктуре. Так, основную массу слоя, выращенного термооксидированием гетероструктуры $\text{GaAs}/\text{In}_2\text{S}_3$, составляет In_2O_3 [76]. Транзит здесь реализуется достаточно слабо ввиду близости химических

свойств Ga_2O_3 и In_2O_3 , а также из-за низких температур процесса. По этой же причине содержание серы в пленках, выращенных термооксидированием гетероструктур $\text{GaAs}/\text{In}_2\text{S}_3$ (а также и гетероструктур с другими нанесенными сульфидами), выше, чем в аналогичных слоях, выращенных на кремнии (PCA, ВИМС, ЭОС, ЛРСМА). Повышение содержания галлия вблизи внутренней границы раздела (в окисленной форме) по мере развития процесса (PCA, ЭОС) отражает увеличение вклада транзитного взаимодействия в общий процесс. Интересно отметить, что по сравнению с эталонными относительно чистыми оксидами эти пленки обогащены мышьяком, что свидетельствует о большей взаимной растворимости в системе $\text{As}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{As}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ [68].

В слоях, полученных окислением гетероструктур $\text{GaAs}/\text{Э}_{x}\text{S}_y$ при сравнительно низких температурах, можно обнаружить одновременно все продукты окисления сульфида (РЭС). При этом определяющим процессом является транзитное взаимодействие этих продуктов (оксидных и окиссульфатных форм) с галлием подложки, лимитирующее, как правило, диффузией этого компонента. Так, пленки, выращенные окислением гетероструктур GaAs/GeS_2 [77], содержат GeO_2 и $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, а также Ga и As. По мере развития процесса вблизи внутренней границы раздела закономерно возрастает содержание Ga_2O_3 , а GeO_2 уменьшается, что доказывает транзит. Если бы снижение концентрации примесно-оксидного компонента было обусловлено конкурирующим процессом испарения, соотношение концентраций его во внешнем и внутреннем слоях было бы обратным наблюдаемому.

Слои, полученные термооксидированием гетероструктур GaAs/PbS [78], содержат свинец в виде PbSO_3 (РЭС). Видимо, здесь он является вторичным продуктом взаимодействия PbO , образующегося при окислении сульфида, и выделяющегося SO_2 . О нахождении в системе PbO и транзите свидетельствует наличие элементного свинца в подложке (PCA). Последовательность окисления нанесенного слоя сульфида отчетливо проявляется для гетероструктуры $\text{GaAs}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ [79]. На внешней границе содержится оксид сурьмы, а также ее сульфит; в более глубоких слоях присутствуют сульфат и недоокисленный сульфид примеси (РЭС). В пленках, выращенных термооксидированием структур $\text{GaAs}/\text{Bi}_2\text{S}_3$, отмечены $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, Bi_2O_3 , оксиды галлия и мышьяка (ИКС, PCA) [80]. Во всех слоях, полученных в присутствии на поверхности арсенида галлия сульфидов элементов IV и V групп, концентрация галлия выше по сравнению с аналогичными пленками, полученными окислением $\text{GaAs}/\text{In}_2\text{S}_3$, что свидетельствует о большем вкладе транзита и его определяющей роли.

Действительно, в гетероструктуре $\text{GaAs}/\text{In}_2\text{S}_3$, как уже подчеркивалось, транзит малоэффективен и соответственно очень мал прирост толщины слоя ($n=0,075$); для GaAs/GeS_2 эта вероятность выше, и n уже равно 0,21. Наиболее высокие значения n для гетероструктур GaAs/PbS (0,42), $\text{GaAs}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (0,43) и $\text{GaAs}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (0,35), в которых имеются условия для весьма интенсивного транзита и, кроме того, наблюдается (ИКС) взаимное растворение в системах $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Э}_{x}\text{O}_y$. Это обстоятельство, наряду с присутствием крупных примесных атомов (особенно свинца и висмута), в объеме способствует облегчению массопереноса в пленке. Именно этим, а также интенсивным транзитом и объясняется повышенное содержание галлия в данных слоях по сравнению с выращенными окислением гетероструктур $\text{GaAs}/\text{In}_2\text{S}_3$.

Особенно важно образование сульфидов мышьяка на внутренней границе раздела, обнаруженное при термооксидировании гетероструктур GaAs/PbS и $\text{GaAs}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (РЭС). Это дает возможность предположить, что происходит не только рассмотренный кислородный, а прямой анионный транзит. Такая передача серы от одного компонента другому способству-

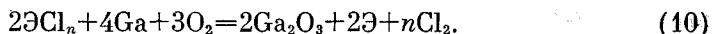
ет связыванию мышьяка, предотвращает его испарение, деструкцию внутренней границы и проникновение в результирующий слой в несвязанном состоянии. По этой причине электрическая прочность слоев увеличивается в 5–10 раз по сравнению с эталонным оксидом, а плотность поверхностных состояний в несколько раз уменьшается.

Таким образом, при окислении гетероструктур GaAs/ $\text{Э}_x\text{S}_y$ проявляются те же основные кинетические закономерности, что и для процессов на соответствующих кремниевых структурах: низкие значения n , постепенность взаимодействия кислорода с сульфидной пленкой и наличие конкурирующего процесса испарения с внешней границы раздела.

Общим для процессов окисления GaAs/ $\text{Э}_x\text{S}_y$ является определяющая роль примесного оксидного транзита, лимитируемого диффузией галлия, о чем свидетельствуют весьма высокие значения ЭЭА процесса, по порядку близкие эталонным величинам. Естественно, что состав результирующих слоев во многом определяется особенностями полупроводниковой матрицы, определяющими режим окисления. В случае арсенида галлия последовательное превращение нанесенного сульфида в оксид с дальнейшим транзитным взаимодействием заторможено. Это дает возможность зафиксировать в пленке различные стадии превращения сульфида, но не позволяет осуществить переход типа сульфидная пленка – продукты ее окисления и взаимодействия с собственными оксидными фазами – собственный оксид, слабо легированный примесью.

Рассмотренные выше особенности каждого из процессов обусловлены природой катионаобразователя примеси. В частности, для гетероструктур GaAs/Sb_xS₃ нанесенный слой, трансформирующийся в процессе окисления, в наименьшей степени препятствует диффузии галлия, и концентрация последнего вблизи внешней границы раздела наиболее высока (PCA). Поскольку окисление сульфида начинается именно на этой границе, здесь максимальна концентрация оксидных форм примеси, и создаются наилучшие условия для транзитного взаимодействия. К тому же близость свойств оксидов в системе As_xO_y–Sb_xO_y обеспечивает в определенной мере их взаимное растворение, а в системе Ga₂O₃–Sb_xO_y, видимо, образуются антиmonyты галлия (по аналогии с арсенатами). Именно поэтому ускорение окисления этих гетероструктур наибольшее (в ~20 раз).

Влияние элемента-катионаобразователя примеси наиболее ярко выявляется при термооксидировании арсенида галлия в присутствии хлоридов, введение которых именно в газовую fazу обусловлено природой элемента-анионаобразователя. Выше подчеркивалось, что PbCl₂, SbCl₃ и BiCl₃ стабильны в окисляющей среде даже при высоких температурах, применяемых для выращивания пленок на кремнии [81, 82]. Эти соединения и обеспечивают поток примеси к подложке в случае окисления арсенида галлия с их участием и вступают в реакцию хлоридного транзита



Как и во всех предыдущих случаях параллельно происходит собственное окисление подложки кислородом. Хлоридный транзит является определяющим, поскольку, с одной стороны, налицо ускорение процесса по сравнению с эталонным (до 230 раз), а с другой – кинетика процесса заметно отличается от таковой процесса в присутствии оксидов тех же элементов, где определяющим является оксидный транзит. Лимитируется определяющий процесс в общем случае диффузией атомов галлия, изначально связанных в подложке. Тем более этот процесс контролирует реакцию на внешней границе раздела, поскольку источник примеси неограничен и массоперенос ЭCl_n в газовой fazе происходит с большой скоростью.

Особенности процессов зависят от характера катионаобразователей. Так, окисление в присутствии PbCl₂ и BiCl₃ протекает в линейном режиме

из-за разрыхления результирующего слоя и облегчения в нем массопереноса [81, 82]. Этот фактор не только обуславливает ускорение диффузии галлия и примесно-хлоридных фрагментов, но и способствует быстрому оттоку мышьяка от внутренней границы, что также устраивает препятствие для переноса галлия. Сурьма же входит в слой в очень малых количествах, видимо, из-за быстрой диффузии в пленке и испарения в виде оксида, выделившегося в ходе транзита элемента с внешней границы раздела. Включение же некоторого количества сурьмы в пленку не способствует ее разрыхлению и не создает условий для предотвращения накопления мышьяка на внутренней границе. Эти факторы тормозят диффузию галлия, и рост пленки происходит в линейно-параболическом режиме [82].

В зависимости от особенностей процесса изменяется и состав слоев (ИКС, РСА). В наибольшей степени легированы примесью пленки, выращенные в присутствии $PbCl_2$; они представляют собой сложные образования, являющиеся продуктом взаимодействия Ga_2O_3 , PbO и As_2O_3 , содержат также и оксихлоридные фрагменты. Слои, выращенные в среде с $BiCl_3$, довольно слабо легированы висмутом, однако в них повышенено содержание мышьяка, видимо, за счет взаимного растворения в системе As_2O_3 – Bi_2O_3 . При окислении в присутствии $SbCl_3$ формируются пленки Ga_2O_3 , слабо легированные сурьмой и хлором.

Особенности элементов-катионообразователей обусловливают нестабильность хлоридов $GaCl_3$ и $InCl_3$. При введении $GaCl_3$ для процесса окисления $n=1,63$ и ЭЭА составляет всего 6 кДж/моль [83]. Это практически безактивационный процесс, и такие параметры указывают на физическую адсорбцию [84]. Таким образом, в данном случае определяющим процессом является осаждение на подложку слоя Ga_2O_3 , образующегося в ходе реакций



Здесь рост оксидной пленки практически не лимитирован, так как массоперенос в газовой фазе происходит быстро. Естественно, что результирующий слой состоит из Ga_2O_3 , который, однако, сильно легирован мышьяком (ИКС, РСА). Конкурирующий процесс испарения мышьяка подавлен, поскольку темп нарастания слоя так высок, что кинетически тормозит диффузию мышьяка к внешней границе и соответственно его испарение в виде оксидов.

При введении $InCl_3$ осажденный слой In_2O_3 , образующийся по реакциям (11)–(13), способен вступать в транзитное взаимодействие с галлием подложки. Этот процесс является определяющим [85], так как при высоких значениях показателя n на развитом этапе процесса ($n=1,57$) одновременно велика и ЭЭА (110 кДж/моль), причем она близка к соответствующему эталонному значению. Значит лимитирующей стадией является диффузия галлия. Здесь рост пленок происходит на двух границах раздела ($n>1$), причем на внешней заметный вклад в прирост толщины вносит цирогидролиз хлорида. Результирующий слой состоит в основном из In_2O_3 , содержащего хлор, а также оксидов галлия и мышьяка (РСА, МСМА, ВИМС). Интенсивное взаимодействие в оксидной системе In_2O_3 – As_2O_3 обеспечивает «заличивание» дефектов в полупроводнике In_2O_3 и резко увеличивает электрическую прочность слоев (более чем на 2 порядка) по сравнению с пленками, выращенными на GaAs в относительно чистых условиях.

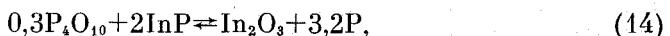
Таким образом, учитывая особенности элементов-катионообразователей в используемых условиях, рассмотренные хлориды можно разделить на

две группы — стабильные и нестабильные. В рамках каждой группы сходство элементов-катионообразователей приводит к аналогии поведения их хлоридов в окисляющей среде. Однако то обстоятельство, что галлий является и одним из компонентов подложки, а производные индия вступают во взаимодействие как с компонентами подложки, так и с их оксидными формами, обусловливает различие механизмов формирования слоев и соответственно их свойств.

IV. ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИДА ИНДИЯ

Для создания примесных оксидных слоев удовлетворительного качества на полупроводниках должны соблюдаться следующие условия: 1) первоначально введенная примесь или продукты ее окисления должны обеспечивать ускорение формирования слоев по транзитному или каталитическому механизмам; 2) желательно взаимное растворение собственных и примесных оксидов, возможно, с образованием соединений (силикаты, арсенаты и т. д.); 3) при наличии перечисленных выше качеств, присущих катионообразователю, анионообразователь должен способствовать улучшению свойств слоев («заливание» дефектов, нейтрализация заряда в пленке и т. д.); 4) при окислении полупроводниковых соединений с летучим компонентом имеет смысл создание ограниченного источника примеси в виде нанесенной пленки; 5) оптимальное химическое связывание летучего компонента подложки элементом-анионообразователем примеси (не катионообразователем, так как в этом случае «металличность» внутренней границы раздела будет выше).

Эти общие условия применимы и к такому полупроводниковому соединению, как InP. Основной его особенностью является то, что из всех соединений типа $A^{III}B^V$ только у InP энタルпия образования $B_m^nO_n$ (P_2O_5) больше, чем $A_2^{III}O_3$ (In_2O_3). Поэтому согласно результатам термодинамического анализа [86], фосфор должен отнимать кислород у индия, т. е. транзитные собственные реакции



будут протекать в обратном направлении — «обратный» транзит.

Однако в [87] считается, что в равновесных условиях термодинамически стабильными в системе In—P—O должны быть пары $InPO_4$ —P, $In(PO_3)_3$. В данной системе, таким образом, наращивание регулярных пленок возможно лишь за весьма длительное время за счет вторичного взаимодействия оксидов индия и фосфора с образованием $InPO_4$. Действительно, по данным [88, 89] состав собственных оксидных слоев на InP приближается к $InPO_4$. Кроме того, в отличие, например, от GaAs в собственных оксидных пленках, выращенных на InP, обнаруживается неокисленный индий [90].

Собственное термооксидирование InP в интервале температур 575–675°C является двухэтапным. Первый ($n \approx 0,5$) отвечает диффузионному контролю, причем лимитирующей стадией, видимо, является диффузия индия из подложки. Второй этап с $n=0,13$ соответствует типу процессов, в которых определяющим является взаимодействие в твердой фазе, а именно образование $InPO_4$. Лимитирует этот процесс взаимная диффузия оксидов. В результирующих слоях высоко содержание индия (ЭОС, ИКС), что указывает на наличие его в свободном состоянии. Это может быть следствием деструкции подложки [88] или, что более вероятно, результатом реакций (14) и (15), которые, видимо, на первом этапе и являются определяющими. Содержание $InPO_4$ в слоях в целом

увеличивается с ростом параметров процесса, однако в этом же направлении возрастает и концентрация свободного индия (PCA, ЭОС). Последний обуславливает очень низкое удельное сопротивление пленок (меньше 10^6 Ом·см).

Таким образом, сам механизм формирования собственных диэлектрических слоев на InP обуславливает их неудовлетворительные свойства, и необходимо введение примеси, в первую очередь, с целью увеличения эффективности окисления индия как прямо (транзит примесь — индий), так и косвенно, посредством усиления окисления фосфора (транзит примесь — фосфор) и ослабления его воздействия на In_2O_3 по (14) и (15). Кроме того, в отличие от системы Ga_2O_3 — As_2O_5 в аналогичной системе In_2O_3 — P_2O_5 создаются лучшие возможности для взаимодействия, так как индий в большей степени обладает металлическими свойствами, чем галлий, а фосфор — в большей степени, чем мышьяк, обладает неметаллическими свойствами. Поэтому правильный подбор примеси может способствовать интенсификации этого процесса, например увеличением взаимной диффузии при разрыхлении.

Введение в газовую fazу примесных соединений, способных как к указанным выше транзитным, так и к обуславливающим возрастание скорости диффузии ($PbCl_2$) или возможный каталитический эффект (V_2O_5) взаимодействиям, действительно приводит к увеличению скорости формирования оксидных слоев на фосфиде индия. Достигнуто ускорение в 2–3 раза по толщине и 8–11 раз по времени при использовании $PbCl_2$; для V_2O_5 эти значения равны 8–9 и 40–60 раз соответственно. В обоих случаях налицо изменение кинетики по сравнению с эталонным беспримесным процессом. Введение $PbCl_2$ обеспечивает более благоприятный кинетический режим для роста пленки, увеличивая количество кислорода, способного «задержаться» у индия (ЭОС), а также разрыхляя результирующий слой включением в него атомов свинца. Пленки состоят в основном из $InPO_4$; в их состав также входят и компоненты примеси: свинец и хлор (PCA, ЭОС, ИКС). Оксид ванадия предположительно ускоряет формирование пленок по каталитическому механизму, однако включается в растущий слой (ИКС, PCA, ЭОС). Доля окисленного индия в этих примесных слоях выше, чем в эталонных, однако содержание неокисленного индия еще значительно, и поэтому неудовлетворительны диэлектрические характеристики.

Хорошие результаты дает предварительное нанесение слоя PbS на окисляемую поверхность InP. Здесь, как и в случаях окисления подобных гетероструктур на основе кремния и арсенида галлия, процесс начинается с формирования сульфатного каркаса, к которому затем присоединяется образование фосфата индия, причем, возможно, фазы $InPO_4$ и $PbSO_4$ взаимодействуют между собой (ИКС). Вблизи внешней границы раздела гетероструктуры сосредоточен в основном $PbSO_4$, а по мере продвижения к внутренней — возрастает содержание $InPO_4$ (ИКС, ЭОС, PCA). На внутренней границе раздела происходит образование сульфидов индия (ЭОС), что резко уменьшает концентрацию индия в пленках и делает их свободными от неокисленного индия. Поэтому при окислении гетероструктур InP/ PbS не только достигается ускорение формирования слоев (в 4–6 раз), но и обеспечивается значительное увеличение их электрической прочности (примерно на порядок) по сравнению с эталоном.

Таким образом, анализ обобщенных данных, касающихся процессов термооксидирования кремния и арсенида галлия в присутствии примесей показывает, что на кремнии наибольшее ускорение процесса достигается при введении соединений свинца, т. е. этот элемент оптимален как катионообразователь. Из анионообразователей, как отмечалось выше,

наиболее благоприятное модифицирующее действие на свойства слоев оказывает хлор, в то время как кислородные соединения, как правило, слишком активно взаимодействуют с окисляемой поверхностью.

Для арсенида галлия лучшим катионообразователем является сурьма, изовалентная мышьяку, соединения которой обеспечивают значительное ускорение процесса. Кроме того, как уже подчеркивалось, здесь имеется наибольшая вероятность для взаимного растворения собственных и примесных оксидов, что способствует залечиванию дефектов и улучшению свойств результирующих слоев. Из анионообразователей предпочтительнее всех сера, связывающая летучий компонент подложки и снижающая тем самым деструкцию внутренней границы, улучшая ее свойства. Для соединений типа $A^{III}B^V$ с летучим компонентом (B^V) выгоден и способ введения примеси в систему, обусловленный природой этого элемента-анионообразователя, т. е. создание ограниченного источника примеси. При этом нанесенный слой примеси не только химически взаимодействует с подложкой, но и является механической преградой для испарения летучего компонента.

При термооксидировании структур InP/PbS на внутренней границе раздела происходит химическое связывание серой компонента A^{III} , что наряду с большей эффективностью его окисления за счет транзита уменьшает до минимума вероятность появления в результирующих слоях свободного индия. В отличие от соответствующих структур на основе арсенида галлия нанесенный примесный слой выполняет различные функции по отношению к компонентам подложки A^{III} и B^V : химически связывает первый, предотвращая его быструю диффузию в пленку и препятствует испарению второго. Общие критерии подбора примеси, сформулированные выше, сохраняют свою актуальность и для такого непростого в плане выращивания диэлектрических слоев материала, как фосфид индия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Арсламбеков В. А., Погашников М. Ю. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 6. С. 104.
- 2 Jackman T. E., McDonald J. R., Feldman L. C. et al. // Surface Sci. 1980. V. 100. № 1. P. 35.
- 3 Deal B. E., Grove A. S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 12. P. 3770.
- 4 Irene F. A. // Ibid. 1983. V. 54. № 9. P. 5446.
- 5 Blank J. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. № 5. P. 424.
- 6 Camera Roda G., Santarelli F., Sarti G. C. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 8. P. 1903.
- 7 Lu Yu-Leng, Cheng Y. C. // Ули сюэбао. Acta phys. sin. 1985. V. 34. № 4. P. 447.
- 8 Lora-Tamayo A., Dominques E., Lora-Tamayo E. // Appl. Phys. 1978. V. 17. № 1. P. 79.
- 9 Колобов Н. А., Самохвалов М. М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия, 1975. 452 с.
- 10 Tiller W. A. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 3. P. 619.
- 11 Tiller W. A. // Ibid. P. 625.
- 12 Tiller W. A. // Ibid. 1981. V. 128. № 3. P. 689.
- 13 Tiller W. A. // Ibid. 1983. V. 130, № 2, P. 501.
- 14 Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // ДАН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 648.
- 15 Угай Я. А., Ховив А. М., Анохин В. З. и др. // Там же. 1982. Т. 267. № 1. С. 144.
- 16 Угай Я. А., Анохин В. З., Ховив А. М., Миттова И. Я. // Там же. Т. 266. № 5. С. 1188.
- 17 Deal B. E., Sklar M. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. N 4. P. 430.
- 18 С основы технологий кремниевых интегральных схем/Под ред. Р. Бургера и Р. Довонанца. М.: Мир, 1969. 451 с.
- 19 Угай Я. А., Гадебская Т. А., Анохин В. З. и др. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 8. С. 2012.
- 20 Угай Я. А., Гадебская Т. А., Миттова И. Я. // Там же. 1980. Т. 54. № 6. С. 1548.
- 21 Угай Я. А., Анохин В. З., Лобова В. А. и др. // Там же. 1981. Т. 55. № 7. С. 1873.
- 22 Угай Я. А., Миттова И. Я., Анохин В. З. и др. // Там же. 1982. Т. 57. № 3. С. 619.

23. Угай Я. А., Миттова И. Я., Анохин В. З. и др. // Там же. Т. 56. № 8. С. 1917.
 24. Угай Я. А., Миттова И. Я., Лобова В. А. и др. // Там же. № 3. С. 614.
 25. Угай Я. А., Миттова И. Я., Емельяненко В. И. // Там же. 1983. Т. 57. № 10. С. 2491.
 26. Угай Я. А., Миттова И. Я., Емельяненко В. И. и др. // Там же. 1984. Т. 58. № 3. С. 588.
 27. Миттова И. Я., Емельяненко С. И., Медведев Н. М. // Там же. 1985. Т. 59. № 7. С. 1604.
 28. Миттова И. Я., Лапина Г. А., Медведев Н. М. // Там же. № 8. С. 1884.
 29. Миттова И. Я., Борзакова Г. В., Медведев Н. М. // Там же. 1986. Т. 60. № 7. С. 1607.
 30. Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 4. С. 726.
 31. Миттова И. Я., Пухова В. В., Пшестанчик В. Р. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 112.
 32. Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. // Электрон. техника. Материалы. 1984. № 9. С. 33.
 33. Воронцов Е. С., Струков В. М. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 4. С. 1075.
 34. Струков В. М., Воронцов Е. С. // Там же. 1976. Т. 17. № 6. С. 1606.
 35. Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 4. С. 592.
 36. Миттова И. Я. Физикохимия термического окисления кремния в присутствии примесей. Воронеж: изд-во ВГУ, 1987. 103 с.
 37. Миттова И. Я., Анохин В. З., Лобова В. А. // Полупроводниковые материалы и их применение. Воронеж: изд-во ВГУ, 1977. С. 36.
 38. Маршаков И. К., Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Кинетика и механизм термических реакций в твердом теле: Тез. докл. 4 Всесоюз. совещ. Минск, 1975. С. 113.
 39. Маршаков И. К., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 12. С. 3094.
 40. Маршаков И. К., Анохин В. З., Лобова В. А. и др. Кинетика роста висмутосиликатных пленок на кремнии. Воронеж: ВГУ, 1977. 6 с. Деп. в ВИНИТИ 20.02.1978. № 3416-77.
 41. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р. // X Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле: Тез. докл. Черноголовка, 1989. Т. 1. С. 28.
 42. Арсламбеков В. А. // Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука, 1964. С. 86.
 43. Миттова И. Я., Пухова В. В., Самылина Т. И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2421.
 44. Миттова И. Я., Пухова В. В., Семенов В. Н. // Там же. 1986. Т. 60. № 1. С. 50.
 45. Угай Я. А., Миттова И. Я., Пухова В. В. и др. // Там же. 1982. Т. 56. № 11. С. 2707.
 46. Угай Я. А., Миттова И. Я., Пухова В. В. и др. // Там же. 1984. Т. 58. № 2. С. 315.
 47. Угай Я. А., Миттова И. Я., Пухова В. В. и др. // Там же. 1983. Т. 57. № 9. С. 2186.
 48. Kriegler R. J., Cheng J. C., Colton D. R. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. N 3. P. 388.
 49. Kriegler R. J. // Thin Solid Films. 1972. V. 13. N 1. P. 11.
 50. Osburn C. M. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 124. N 6. P. 809.
 51. Hamasaki M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 5. P. 3484.
 52. Shiraki H. // Jap. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. N 6. P. 747.
 53. Угай Я. А., Миттова И. Я., Пономарева Н. И. и др. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 7. С. 1610.
 54. Угай Я. А., Миттова И. Я., Анохин В. З. и др. // Там же. 1983. Т. 57. № 1. С. 79.
 55. Анохин В. З., Миттова И. Я., Пономарева Н. И. и др. // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2765.
 56. Домашевская Э. П., Миттова И. Я., Пономарева Н. И. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 6. С. 138.
 57. Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2672.
 58. Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Там же. 1980. Т. 54. № 5. С. 1133.
 59. Угай Я. А., Анохин В. З., Миттова И. Я. и др. // Там же. 1981. Т. 55. № 4. С. 946.
 60. Meck R. L. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. N 2. P. 308.
 61. Murrova И. Я., Пшестанчик В. Р. // Термодинамика и материаловедение полупроводников: Тез. докл. III Всесоюз. конф. М., 1986. Т. 2. С. 26.
 62. Thurmond C. D., Schwartz G. P., Kammlott G. W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. N 6. P. 1366.
 63. Lander P. W., Schuermeyer F. L., Johnson R. L. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V. 17. N 5. P. 964.
 64. Grunthaner F. J., Grunthaner P. J., Vasquez R. P. et al. // Ibid. 1979. V. 16. N 5. P. 1443.

65. Wang Hun, Reyes-Mena A., Lichtman D. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 4. P. 851.
 66. Butcher P. N., Sealy B. J. // Electron. Lett. 1977. V. 13. N 19. P. 558.
 67. Миттова И. Я., Борзакова Г. В., Медведев Н. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 912.
 68. Wiltsen C. W. // Thin Solid Films. 1976. V. 30. N 1. P. 105.
 69. Миттова И. Я., Свиридова В. В., Семенов В. Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 908.
 70. Миттова И. Я., Васильева В. В., Семенов В. Н. и др. // Там же. 1988. Т. 24. № 4. С. 538.
 71. Миттова И. Я., Васильева В. В., Терехов В. А. и др. // Там же. № 12. С. 1941.
 72. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 454 с.
 73. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
 74. Миттова И. Я., Свиридова В. В., Колюкаева И. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 12. С. 1954.
 75. Миттова И. Я., Борзакова Г. В., Свиридова В. В. и др. // Там же. № 8. С. 1244.
 76. Миттова И. Я., Пухова В. В. // Там же. 1986. Т. 22. № 6. С. 885.
 77. Миттова И. Я., Пухова В. В., Терехов В. А. и др. // 1988. Т. 24. № 10. С. 1592.
 78. Миттова И. Я., Пухова В. В., Семенов В. Н. и др. // Там же. 1987. Т. 23. № 5. С. 717.
 79. Миттова И. Я., Пухова В. В., Нониашвили Л. Ж. // Электронная техника. Материалы. 1987. 2(223). С. 60.
 80. Миттова И. Я., Пухова В. В., Клементьевна И. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 9. С. 1431.
 81. Миттова И. Я., Часкина В. И., Семенов В. Н. // Там же. 1987. Т. 23. № 7. С. 1212.
 82. Миттова И. Я., Малыхина Т. С., Пономарева Н. И. // Там же. 1986. Т. 22. № 6. С. 893.
 83. Миттова И. Я., Пономарева Н. И., Кузнецова М. Н. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 758.
 84. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
 85. Миттова И. Я., Пономарева Н. И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2331.
 86. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Свиридова В. В. // Термодинамика и материаловедение полупроводников: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. М., 1989. Ч. 1. С. 95.
 87. Schwartz G. P., Sunder W. A., Griffiths J. E. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 6. P. 1361.
 88. Griffiths J. E., Schwartz G. P., Sunder W. A., Schonhorn H. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 3. P. 1832.
 89. Hollinger G., Bergignat E., Joseph J., Robach Y. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. P. 2082.
 90. Yamaguchi E., Ando K. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 9. P. 5007.

Университет, Воронеж