

Химия границы раздела сложный полупроводник – собственный диэлектрик

Н.Н.Берченко, Ю.В.Медведев

Государственный университет «Львовская Политехника»

290646 Львов, ул.Мира, 12, Украина, факс (0322)74–4300

Институт прикладной физики Львовского государственного университета им. И.Франко

290044 Львов, ул.Пушкина, 49, Украина, факс (0322)72–2801

С помощью классической термодинамики для полупроводников групп $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и их твердых растворов проанализированы процессы, приводящие к росту на поверхности этих материалов собственных диэлектриков (оксидов, сульфидов и фторидов). Их фазовый состав, найденный по диаграмме фазовых равновесий, сопоставлен с полученным в результате экспериментальных исследований границы раздела полупроводник—диэлектрик. Показано, что существует связь между особенностями диаграммы фазовых равновесий (в частности, выделением на границе раздела металла или неметалла), типом собственных дефектов решетки и электрофизическими свойствами границы раздела. Рассмотрены возможные пути создания совершенной границы раздела сложный полупроводник—диэлектрик.

Библиография — 171 ссылка.

Оглавление

I. Введение	655
II. Термодинамический анализ границы раздела сложный полупроводник – собственный диэлектрик	656
III. Экспериментальные результаты по окислению полупроводниковых соединений	660
IV. Электрофизические свойства и химия границы раздела сложный полупроводник – собственный оксид	665
V. Современные тенденции в разработке диэлектриков для приборов, работающих на основе системы металл – диэлектрик – полупроводник, и защита поверхности сложных полупроводников	669

I. Введение

Окисление является одной из первых химических реакций, с которыми столкнулось человечество на заре своей истории. С течением времени число используемых металлов и требования к ним возрастали, но проблема, в сущности, оставалась той же: как защитить готовые изделия от разрушающего действия окружающей среды. При этом использовались два основных подхода. Первый сводился к поискам металла, который бы вообще не окислялся, и не случайно такие металлы были названы благородными. Вторым заключался в том, чтобы превратить врага в друга, т.е. найти оксид, который сам будет служить защитой. Удачным примером может служить оксид алюминия.

Н.Н.Берченко. Доктор физико-математических наук, профессор кафедры полупроводниковой электроники Государственного университета «Львовская Политехника». Область научных интересов: физика и химия границ раздела и поверхности полупроводников, процессов дефектообразования в узкощелевых полупроводниках, электронные явления переноса в полупроводниках.

Ю.В.Медведев. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории материалов для оптоэлектроники Института прикладной физики Львовского государственного университета. Область научных интересов: физика и химия границ раздела и поверхности полупроводников, химическая термодинамика и инженерия границ раздела. Телефон (0322)75–9338

Дата поступления 6 июня 1994 г.

Когда было предложено защищать поверхность кремниевых полупроводниковых приборов диоксидом кремния SiO_2 , ничего принципиально нового не произошло. Но когда был создан первый транзистор на основе системы металл–оксид–полупроводник (МОП), слой оксида стал активной частью самого прибора, и для него были сформулированы принципиально новые требования, касающиеся прежде всего электрических параметров. Почти все электрические свойства границы раздела полупроводник–оксид определяются не объемными характеристиками оксида, а тончайшей переходной областью толщиной в несколько нанометров между оксидом и кремнием, содержащей граничную фазу с особыми составом и координацией атомов кремния и кислорода. Поэтому перед химической технологией была поставлена задача с невиданной доселе точностью управлять составом и структурой границы раздела, формирующейся на поверхности полупроводника в процессе окисления.[†]

Задача оптимизации свойств границы раздела $Si-SiO_2$ была успешно решена, и для лучших МОП-транзисторов концентрация электрически активных дефектов на границе раздела сегодня не превышает один дефект на 10^4-10^6 поверхностных атомов кремния.[†] На сегодняшний день структура и свойства границы раздела $Si-SiO_2$ достаточно глубоко изучены, о чем наилучшим образом свидетель-

[†] Отметим, что способ модуляции электропроводности в приповерхностном слое материала, лежащий в основе работы МОП-транзистора, был запатентован еще в 1926 г., однако из-за неумения управлять свойствами поверхности практически реализовать его долго не удавалось.

ствуют достижения кремниевой электроники. Относительная простота технологии, компактность и малая потребляемая мощность схем на основе МОП-транзисторов сделали их незаменимыми в производстве микропроцессоров и схем памяти, широкое использование которых во многом определяет современный научно-технический прогресс.

Успех, достигнутый в разработке кремниевой электроники, позволяет надеяться, что он будет повторен при создании приборов на основе бинарных полупроводников, особенно если принять во внимание, что проблемы управления объемными свойствами для большинства из них уже решены. Это прежде всего относится к GaAs, который по сравнению с кремнием имеет в 6 раз большую подвижность электронов, повышенную радиационную стойкость и более широкий диапазон рабочих температур (от -200 до 200°C). Все это открывает широчайшие перспективы для создания сверхбыстродействующих интегральных схем. И если эти перспективы до сих пор не реализованы в полной мере, то прежде всего это связано с почти 30-летними безуспешными попытками создать границу раздела арсенид галлия – диэлектрик, которая по своим параметрам была бы близка к границе раздела Si–SiO₂.[†] Во многом это связано со значительно более сложным химическим составом граничных фаз. Таким образом, химия границ раздела становится центральной проблемой при создании микроэлектронных приборов на основе сложных полупроводников.

Ценные результаты в этом плане получены для полупроводников типа A^{III}B^V с использованием методов классической термодинамики. С помощью этих методов удалось предсказать на микроуровне фазовый состав границ раздела, что, вообще говоря, неожиданно для такого макроподхода. За последнее время наметился определенный ренессанс термодинамических методов. Теперь, когда с помощью электронной и ионной спектроскопии можно экспериментально определять состав и структуру границ раздела на атомном уровне, оказалось, что, применяя термодинамические расчеты, можно весьма эффективно анализировать эти сложные объекты. Так, именно термодинамические расчеты успешно предсказывают последовательность образования фаз при взаимодействии в структурах металл – кремний.³ Для структур МОП представляет интерес термодинамический анализ окисления исследуемого материала с целью определения термодинамически равновесного фазового состава собственного оксида и границы раздела полупроводник – оксид. Одним из наиболее простых и успешно используемых способов такого анализа является расчет диаграммы фазовых равновесий для системы полупроводник – кислород. Именно такой подход и был впервые применен для анализа окисления поверхности полупроводников группы A^{III}B^V Шварцем⁴ и сотрудниками Института неорганической химии СО АН СССР⁵ в начале 1980-х годов; позднее он был распространен и на другие полупроводниковые соединения.

Следует подчеркнуть, что в настоящее время круг диэлектриков, потенциально пригодных для создания приборов на основе систем металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) значительно расширился. Это не только оксиды, но и другие собственные диэлектрики, т.е. соединения, в процессе образования которых происходит включение атомов полупроводника в состав растущего слоя диэлектрика.⁶ Граница раздела полупроводника с такими соединениями также успешно анализируется с помощью диаграммы фазовых равновесий.

Данный обзор посвящен прежде всего анализу применения диаграмм фазовых равновесий для описания взаимодействия кислорода с бинарными полупроводниками и

твердыми растворами на их основе. При этом основное внимание уделяется установлению связи между химией границы раздела и ее электрофизическими параметрами, так как только понимание такой связи позволит создать на основе сложных полупроводников перспективные приборы.

II. Термодинамический анализ границы раздела сложный полупроводник – собственный диэлектрик

Успехи кремниевой МОП-технологии не в последнюю очередь связаны с относительной простотой химических процессов, происходящих при окислении кремния.^{1,7–9} Действительно, по химическому составу и структуре слою SiO₂ на кремнии подобны стеклообразному диоксиду кремния (плавленому кварцу), они характеризуются высокой степенью химической однородности и соответствуют стехиометрической формуле SiO₂ почти по всей толщине слоя. Только на границе раздела двух разных по кристаллической структуре и химическому составу фаз Si и SiO₂ происходит реконструкция приповерхностных областей обоих материалов, регибридизация части поверхностных химических связей и образование новых (свойственных только границе раздела) химических группировок, в которых кремний имеет степени окисления Si³⁺, Si²⁺ и Si⁺. Толщина переходной области, имеющей состав SiO_x ($x < 2$), не превышает нескольких нанометров. Причем слой SiO₂ толщиной 1.5–3.0 нм, примыкающий к этой переходной области, хотя и имеет стехиометрический состав, но вследствие несовпадения периодов решеток кремния и SiO₂ является механически напряженным. У двух монослоев атомов кремния, примыкающих к границе раздела со стороны кремниевой подложки, нарушена структура. Считается, что именно дефекты в переходной области SiO_x определяют многие электрические параметры границы раздела.[‡] Учитывая недостаток кислорода в переходном слое, можно предположить, что такими собственными дефектами могут быть вакансии кислорода и разорванные связи атомов кремния (так называемый трехвалентный кремний).

В целом картина границы раздела Si–SiO₂ оказалась достаточно сложной, и потребовалась разработка уникальных экспериментальных методик, чтобы суметь в полной мере охарактеризовать ее.

Переходя к рассмотрению химии границ раздела сложных полупроводников, следует подчеркнуть, что задача образования границы раздела Si–SiO₂ сводится фактически лишь к соответствию кристаллических решеток двух однофазных стехиометрических материалов, причем эта задача облегчается тем, что один из них обладает достаточно гибкими межатомными связями, угол между которыми может меняться в широких пределах.

В случае бинарного полупроводника задача неизмеримо усложняется: окисляются уже два элемента, каждый из них может иметь по несколько оксидов, а некоторые оксиды могут быть фазами переменного состава. Кроме того, если оксид одного из элементов имеет высокую основность, а другого — высокую кислотность, то будет происходить солеобразование, причем количество сложных оксидных фаз, например фосфатов, тоже может быть велико. Все это приводит к многофазности оксидного слоя, сопровождаемой обычно и пространственной неоднородностью. Кроме того, в определенных условиях становится возможным химическое взаимодействие оксидных фаз не только между собой, но и с полупроводниковой подложкой. Как будет показано ниже, используя диаграммы фазовых равновесий, можно предсказывать состав оксидного слоя и, что особенно важно, границ

[†] На юбилейной XX конференции по физике и химии границ раздела в полупроводниках (США, 1992 г.) было отмечено, что причина неудач заключена в сложности химии поверхности GaAs.²

[‡] Свойствами границы раздела, как и самого диэлектрика, можно управлять и с помощью примесных атомов. Этой проблеме посвящен обзор.¹⁰

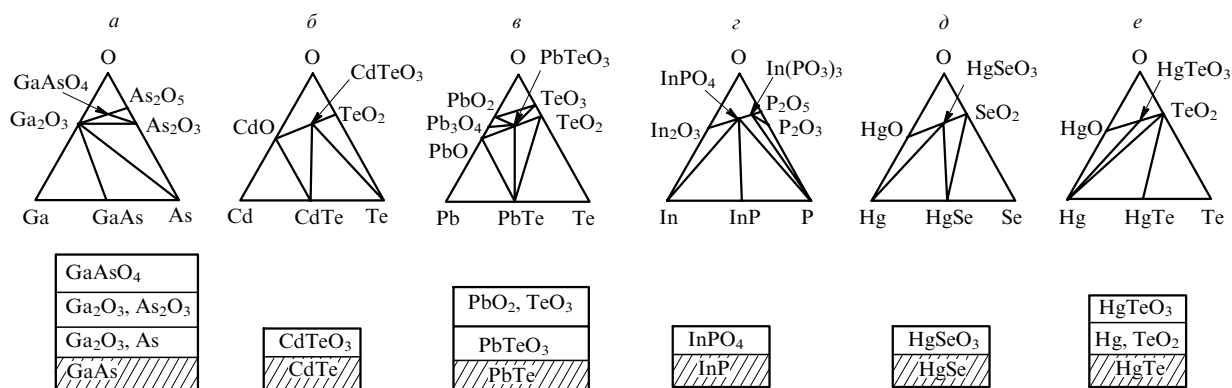


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий и профили фазовых составов собственных оксидов для различных систем:

a — Ga — As — O (см.⁴), *б* — Cd — Te — O (см.¹¹), *в* — Pb — Te — O (см.¹²), *з* — In — P — O (см.⁴), *д* — Hg — Se — O (см.¹³), *е* — Hg — Te — O (см.¹¹)

раздела сложный полупроводник — собственный диэлектрик.

В основе метода диаграмм фазовых равновесий лежит анализ возможных взаимодействий в системе исследуемый материал — кислород. Для двухкомпонентного соединения АВ рассматривается взаимодействие фаз в тройной системе А — В — О, изображаемой треугольником Гиббса. Конкретный вид диаграмм фазовых равновесий для рассматриваемых в данном обзоре соединений $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ приведен на рис. 1.

Все оксидные фазы в системе А — В — О предполагаются чистыми индивидуальными соединениями, причем рассматриваются только конденсированные фазы в стандартных условиях. Взаимной растворимостью фаз пренебрегают. Поэтому рассматриваются химические реакции, происходящие между чистыми фазами, вследствие чего диаграмма фазовых равновесий системы А — В — О содержит только прямые линии, попарно соединяющие фазы. Эти линии выражают состояния термодинамического равновесия между фазами. Стабильность линий оценивается по энергии Гиббса химических реакций (ΔG), записываемых для точек пересечения линий, причем стабильной принимается линия, соединяющая продукты реакций с $\Delta G < 0$. Для вычисления ΔG требуется знание стандартных мольных энергий Гиббса ΔG° образования всех фаз, принадлежащих системе А — В — О. Поскольку значения ΔG° известны далеко не для всех веществ, разработан ряд методов оценки этой величины (см., например, ¹⁴).

Диаграмма фазовых равновесий, во-первых, может быть использована для оценки фазового состава оксидной пленки, образующейся на поверхности изучаемого соединения при равновесном окислении в сухом кислороде. Число фаз и их пространственное распределение по глубине оксидной пленки могут быть найдены при анализе линии, соединяющей кислород и изучаемый материал, и анализе того, какие фазовые поля пересекает эта линия. Химический потенциал кислорода является наиболее низким на границе раздела полупроводник — оксид, он монотонно увеличивается по толщине оксидной пленки и достигает постоянного значения в газовой фазе. Следовательно, движение по линии от изучаемого соединения, расположенного в основании треугольника фазовых равновесий, к вершине диаграммы будет последовательно описывать фазовый состав границы раздела полупроводник — оксид, объемной и поверхностной частей оксидной пленки.

Другим важным в практическом отношении применением диаграмм фазовых равновесий является возможность предсказания химического взаимодействия образовавшейся оксидной пленки с подложкой. Выше отмечалось, что

химический потенциал кислорода монотонно уменьшается от границы раздела оксид — газовая фаза к границе раздела подложка — оксид. Образование оксидной пленки происходит до тех пор, пока ее толщина не достигнет величины, при которой химический потенциал кислорода уменьшится до критического значения, недостаточного для дальнейшего роста оксида. Если газообразный кислород устранить (именно такая ситуация реализуется при отжиге окисленного материала в вакууме или в атмосфере инертного газа), то в качестве окислителя могут выступить оксидные фазы, не связанные стабильными линиями диаграммы фазовых равновесий с полупроводником.

Вместе с тем данный метод имеет фундаментальное ограничение. Диаграмма фазовых равновесий относится к термодинамически равновесному состоянию и совершенно не описывает кинетику процесса окисления. Она дает принципиальный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания химических реакций в системе изучаемый материал — кислород, но не указывает, за какое время они осуществляются. Практически это означает, что диаграмма фазовых равновесий будет адекватно описывать состав оксидной пленки в том случае, когда рост пленки происходит достаточно медленно, так чтобы ее фазовый состав определялся термодинамическими, а не кинетическими факторами.

Дополнительные сложности при сопоставлении данных, полученных на основе метода диаграмм фазовых равновесий, с экспериментальными результатами может вызвать летучесть оксидных фаз, их термическое разложение или растворимость, в зависимости от конкретного метода окисления материала.

Возможно множество вариантов строения диаграмм фазовых равновесий. Для рассматриваемых бинарных полупроводников пока известны шесть принципиально разных типов таких диаграмм. На рис. 1 они расположены в порядке, который отражает переход от преимущественного окисления металла на границе раздела полупроводник — оксид в GaAs (рис. 1, *a*) через синхронное окисление обоих компонентов полупроводника с образованием одного сложного оксидного соединения (рис. 1, *б–д*) к преимущественному окислению неметалла в HgTe (рис. 1, *е*).

Остановимся подробнее на диаграмме для GaAs, учитывая, что качественно аналогичную диаграмму имеют арсенид индия, антимониды индия и галлия,⁴ а также селениды и теллуриды олова,¹² цинка¹³ и марганца.¹⁵ При окислении GaAs вблизи границы раздела образуются Ga_2O_3 и элементарный мышьяк, оксид состоит из Ga_2O_3 , As_2O_3 , и $GaAsO_4$ (см. рис. 1, *a*). Таким образом, используя диаграмму

фазовых равновесий системы Ga–As–O, можно предсказать образование термодинамически равновесной фазы элементарного мышьяка на границе раздела GaAs–оксид. К аналогичному выводу о преимущественном окислении металла и возможном наличии неметаллического компонента в элементарном виде на границе раздела полупроводник–оксид приводит и анализ аналогичных диаграмм фазовых равновесий для InAs, InSb, GaSb, SnTe, SnSe, ZnTe, ZnSe, MnTe и MnSe. Диаграмма фазовых равновесий системы Ga–As–O также позволяет сделать важное в технологическом плане заключение о возможности химических реакций между полупроводником и собственным оксидом. Действительно, GaAs на диаграмме фазовых равновесий связан стабильной линией только с Ga₂O₃, т.е. контакты GaAs с оксидами мышьяка являются термодинамически неравновесными. Если соединить GaAs воображаемыми прямыми с As₂O₃, As₂O₅ или GaAsO₄, то все они пересекут стабильную линию Ga₂O₃–As. Это означает, что окисленный мышьяк нестабилен в контакте с GaAs, и происходящие химические реакции будут приводить к обогащению границы раздела элементарным мышьяком.

Диаграмма фазовых равновесий системы Cd–Te–O (рис. 1, б) имеет принципиально другое строение. Она содержит стабильную линию CdTe–CdTeO₃, а это означает, что при окислении CdTe образуется только одно оксидное соединение — CdTeO₃. Как и для GaAs, оксид металла связан с полупроводником стабильной линией диаграммы фазовых равновесий, а реакция между CdTe и TeO₂ может приводить к появлению в области границы раздела элементарного теллура. Таким образом, граница раздела CdTe–оксид термодинамически стабильна в том случае, если весь окисленный теллур находится в CdTeO₃.[†]

На диаграмме фазовых равновесий PbTe еще одно важное изменение (рис. 1, в). Полупроводник здесь связан стабильными линиями с первыми оксидами свинца и теллура, а также с теллуридом свинца PbTeO₃. Граница раздела PbTe–оксид однофазна с обеих сторон и термодинамически стабильна как относительно PbO, так и TeO₂. Только когда в составе оксидной пленки появляются высшие оксиды свинца и теллура, становятся возможными реакции в системе полупроводник–оксид, однако и в этом случае не должно происходить выделения компонентов полупроводника в элементарном виде на границе раздела.

Иное строение имеет диаграмма фазовых равновесий для системы In–P–O (рис. 1, г). Она содержит стабильную линию InP–InPO₄, однако InP не связан стабильными линиями ни с оксидами фосфора, ни с In₂O₃. Образующаяся в равновесных условиях граница раздела InP–оксид также однофазна с обеих сторон. Если состав оксидного слоя отличается от InPO₄, то возможно протекание химических реакций между подложкой и оксидным слоем, в результате которых в области границы раздела вероятно появление в элементарном виде как индия, так и фосфора.

Диаграмма фазовых равновесий системы Hg–Se–O (рис. 1, д) представляет собой зеркальное отражение аналогичной диаграммы фазовых равновесий для Cd–Te–O. Граница раздела HgSe–оксид однофазна, однако нестабильна по отношению к оксиду ртути. В результате химических реакций между подложкой и HgO возможно появление элементарной ртути на границе раздела HgSe–оксид.

Аналогично диаграмма фазовых равновесий системы Hg–Te–O (рис. 1, е) является зеркальным отражением соответствующей диаграммы в системе Ga–As–O. В области границы раздела HgTe–оксид преимущественно окисляется халькоген, а ртуть остается в элементарном виде. Граница раздела HgTe–оксид нестабильна, так как на диаграмме единственная стабильная линия — HgTe–TeO₂, связываю-

щая HgTe с оксидными фазами. Как следует из диаграмм фазовых равновесий, реакции между подложкой и оксидом должны приводить к обогащению границы раздела HgTe–оксид металлической ртутью.

Таким образом, судя по диаграммам фазовых равновесий, для бинарных полупроводников A^{III}B^V, A^{II}B^{VI} и A^{IV}B^{VI} возможны различные варианты фазового состава и термодинамической стабильности границ раздела полупроводник–оксид.

Не менее интересные результаты были получены при помощи диаграмм фазовых равновесий для полупроводниковых твердых растворов. Первые трехмерные диаграммы, представляющие собой тетраэдры, построены для твердых растворов In_xGa_{1-x}As (см.¹⁹) и Hg_{1-x}Cd_xTe (см.^{11,16}) Методика построения таких диаграмм по сравнению с методикой построения диаграмм фазовых равновесий для бинарных полупроводников была дополнена несколькими важными положениями.¹¹ Роль стабильных линий двумерной диаграммы в трехмерной диаграмме играют стабильные треугольные плоскости. Каждая вершина такого треугольника должна быть расположена на одной из фаз, принадлежащих исследуемой системе, каждая сторона треугольника представляет собой стабильную линию диаграммы фазовых равновесий, и по крайней мере одна вершина треугольника лежит на грани тетраэдра. Рассматриваются все возможные плоскости, а их стабильность оценивается на основе вычислений ΔG .

В качестве примера на рис. 2 приведена диаграмма фазовых равновесий системы Hg–Zn–Te–O. Отметим, что помимо диаграмм фазовых равновесий систем Hg–Te–O и Zn–Te–O, для построения диаграммы фазовых равновесий системы Hg_{1-x}Zn_xTe–O потребовалась оценка вида диаграмм фазовых равновесий систем Hg–Zn–O и Hg–Zn–Te. Такие трехмерные диаграммы можно использовать для определения фазового состава границы раздела твердый раствор–оксид. Профиль фазового состава оценивается по точкам пересечения прямой, соединяющей твердый раствор с кислородом, со стабильными линиями и плоскостями диаграммы фазовых равновесий. Каждой такой точке соответствует определенное соединение. Для рассматриваемых диаграмм приведены профили фазовых составов. Этот анализ удобно проводить, рассматривая сечение соответствующей трехмерной диаграммы по плоскости, соединяющей бинарные компоненты твердого раствора и кислород.

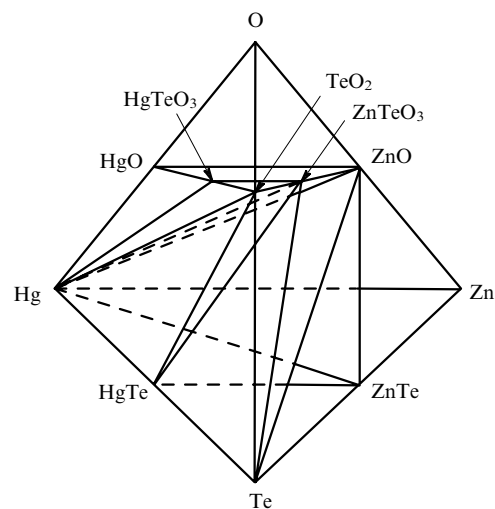


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий системы Hg–Zn–Te–O (см.¹³)

[†] На рис. 1 для CdTe и HgTe не учтена возможность образования соединений CdTe₂O₅ и HgTe₂O₅, о наличии которых упоминается в работах^{16–18}.

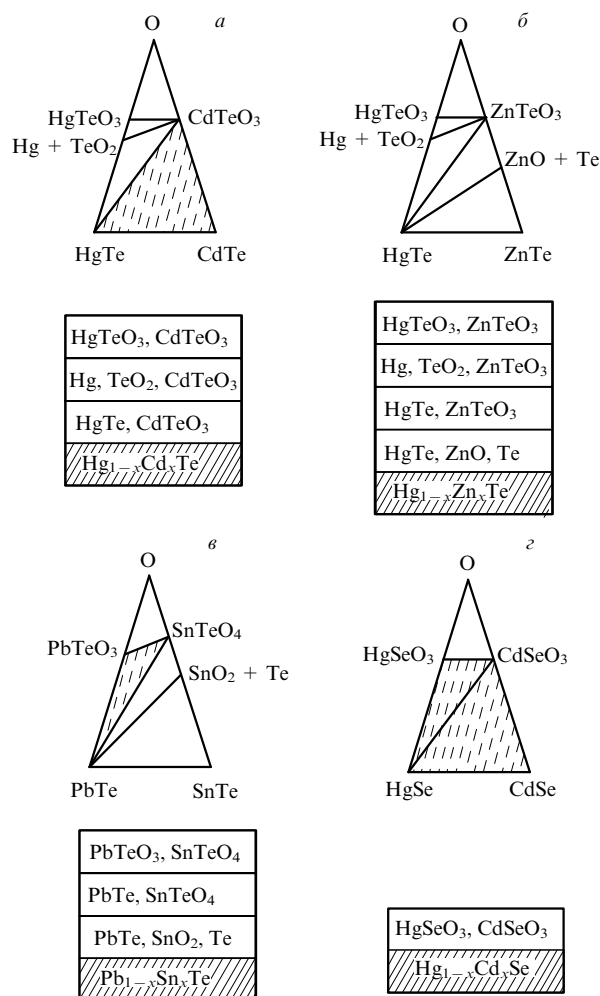


Рис. 3. Сечения диаграмм фазовых равновесий систем a — $Hg-Cd-Te-O$ по плоскости $HgTe-O-CdTe$ (см.¹¹), b — $Hg-Zn-Te-O$ по плоскости $HgTe-O-ZnTe$ (см.¹³), c — $Pb-Sn-Te-O$ по плоскости $PbTe-O-SnTe$ (см.¹²), d — $Hg-Cd-Se-O$ по плоскости $HgSe-O-CdSe$ (см.¹³). Под сечениями показаны соответствующие профили фазового состава собственных оксидов

Наиболее интересные варианты таких сечений представлены на рис. 3. Анализ целесообразно начать с хорошо изученной системы $Hg-Cd-Te-O$. При окислении твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xTe$ вначале окисляется $CdTe$ (прямая $Hg_{1-x}Cd_xTe-O$ принадлежит стабильной плоскости $HgTe-CdTeO_3-CdTe$) (рис. 3, a). По завершении окисления $CdTe$ (прямая $Hg_{1-x}Cd_xTe-O$ пересекает стабильную линию $HgTe-CdTeO_3$) начинается окисление $HgTe$, причем на начальной стадии преимущественно окисляется халькоген, а ртуть выделяется на границе раздела в элементарном виде. Таким образом, граница раздела твердый раствор-оксид многофазна и содержит металлическую ртуть (см. рис. 3, a).

Обратная картина окисления характерна для твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (рис. 3, c). Здесь в первую очередь окисляется $SnTe$, образуя SnO_2 и элементарный теллур. Таким образом, в отличие от $Hg_{1-x}Cd_xTe$, для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ граница раздела твердый раствор-оксид содержит элементарный халькоген.

Еще более сложная ситуация реализуется для твердого раствора $Hg_{1-x}Zn_xTe$. Анализ сечения $HgTe-O-ZnTe$ (рис. 3, b) показывает, что при окислении твердого раствора $Hg_{1-x}Zn_xTe$ первым окисляется $ZnTe$ с образованием ZnO и

элементарного теллура (линия $Hg_{1-x}Zn_xTe-O$ пересекает плоскость $Hg-ZnO-Te$, см. рис. 2). Затем теллур окисляется, и образуется теллурид цинка $ZnTeO_3$ (линия $Hg_{1-x}Zn_xTe-O$ пересекает линию $Hg-ZnTeO_3$). Далее начинается окисление $HgTe$, причем преимущественно окисляется теллур, и на границе раздела выделяется элементарная ртуть. Следовательно, для твердого раствора $Hg_{1-x}Zn_xTe$ характерно наличие в области границы раздела твердый раствор-оксид одновременно элементарных теллура и ртути.

Анализ сечения $HgSe-O-CdSe$ (рис. 3, d) показывает, что твердый раствор $Hg_{1-x}Cd_xSe$ уникален. Благодаря наличию стабильных линий $CdSe-CdSeO_3$ и $HgSe-HgSeO_3$ на диаграммах фазовых равновесий систем $Cd-Se-O$ и $Hg-Se-O$ соответственно сечение $HgSe-O-CdSe$ представляет собой стабильную плоскость. Равновесное окисление твердого раствора $Hg_{1-x}Cd_xSe$ сводится к окислению $CdSe$ и $HgSe$ с образованием соответственно $CdSeO_3$ и $HgSeO_3$. Благодаря этому граница раздела твердый раствор-оксид должна обладать высокой термической стабильностью. Что касается других рассмотренных выше твердых растворов, то граница раздела твердый раствор-оксид многокомпонентна и термодинамически нестабильна. Ввиду отсутствия, например, в составе сечения $HgTe-O-ZnTe$ каких-либо стабильных плоскостей, граница раздела твердый раствор-оксид представляется многокомпонентной и потенциально нестабильной. Однако, как будет показано ниже, эта многокомпонентность носит взаимокompенсирующий характер (Hg^0 и Te^0) и может, как это ни парадоксально, даже улучшить свойства границы раздела.

Аналогичные диаграммы фазовых равновесий могут быть построены и для еще более сложных систем. Например, в работе²⁰ приведена диаграмма для четырехкомпонентного твердого раствора $(PbSe)_{1-x}(SnTe)_x$. Показано, что в этой системе оба халькогена присутствуют в качестве термодинамически равновесной фазы в области границы раздела твердый раствор-оксид.

Метод диаграмм фазовых равновесий может быть использован и для анализа процессов, происходящих при нанесении металла на окисленную поверхность полупроводника.²¹

На рис. 4 в качестве примера приведена диаграмма фазовых равновесий системы $Pb-Te-O-Al$. Анализ сечения этой диаграммы по плоскости $PbTe-O-Al$ позволяет оценить фазовый состав границы раздела $PbTe-Al$ в зависимости от исходного химического состояния поверхности полупровод-

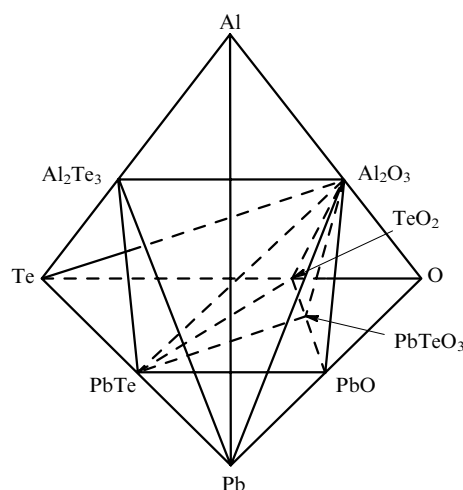


Рис. 4. Диаграмма фазовых равновесий системы $Pb-Te-O-Al$ (см.²¹)

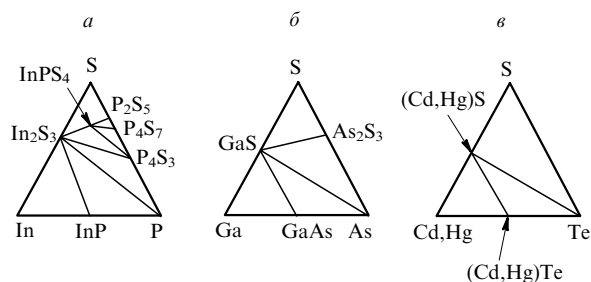


Рис. 5. Диаграммы фазовых равновесий систем: а — In–P–S (см.²²), б — Ga–As–S (см.²³), в — (Cd,Hg)–Te–S (см.²⁴)

ника. Состав поверхности PbTe при этом изображается в основании треугольника PbTe–O–Al точкой, перемещение которой в пределах отрезка PbTe–PbTeO₃ будет соответствовать изменению состояния поверхности от совершенно неокисленного полупроводника к сплошной оксидной пленке. При нанесении алюминия на неокисленную поверхность PbTe происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуются Al₂Te₃ и металлический свинец (если провести прямую PbTe–Al, то она пересекает стабильную линию Al₂Te₃–Pb). При нанесении алюминия на окисленную поверхность PbTe вначале происходит его взаимодействие с оксидом, в результате которого образуются Al₂O₃ и PbTe, а затем (в зависимости от толщины оксидного слоя) с полупроводниковой подложкой или с продуктами первой реакции. Если соединить точку на отрезке PbTe–PbTeO₃ с вершиной треугольника PbTe–O–Al, то эта прямая вначале будет лежать в плоскости PbTe–PbTeO₃–Al₂O₃, а затем пересечет плоскость Pb–Al₂Te₃–Al₂O₃. Таким образом, при нанесении алюминия на окисленную поверхность PbTe следует ожидать химического взаимодействия металла с оксидом, в результате которого уменьшается толщина оксидной пленки и образуется граничный слой, содержащий Al₂O₃, Al₂Te₃ и металлический свинец, причем возможно полное исчезновение исходного оксида.

Экспериментально обнаружено, что различные варианты сульфидирования[†] поверхности полупроводников значительно улучшают ее электрофизические свойства. Диаграммы фазовых равновесий были построены для некоторых систем полупроводник–сера (рис.5). Все они принципиально не отличаются от диаграммы фазовых равновесий системы Ga–As–S, т.е. и в этом случае на границе раздела полупроводник–сульфид образуется фаза элементарного неметалла. Вместе с тем диаграмма фазовых равновесий системы In–P–S содержит стабильную линию InP–In₂S₃, а диаграмма фазовых равновесий системы Ga–As–S содержит стабильную линию GaAs–GaS, т.е. в каждой системе имеется сульфид, граница раздела которого с полупроводником термодинамически стабильна. В системах Cd–Te–S и Hg–Te–S происходит реакция обмена (рис. 5, в).

Полезная информация о составе и термодинамической стабильности собственного диэлектрика была получена с помощью диаграммы фазовых равновесий для системы Hg_{1-x}Cd_xTe–F.²⁴ Установлено, что так же, как и при сульфидировании полупроводников A^{III}BV, при фторировании CdTe на границе раздела CdTe–CdF₂ выделяется элементарный неметалл, а линия CdTe–CdF₂ термодинамически стабильна. В то же время для HgTe при фторировании вообще не должно наблюдаться выделения компонентов материала в элементарном виде. Сравнивая сечения диаграммы Hg–

Cd–Te–F по плоскости HgTe–F–CdTe, диаграммы Hg–Cd–Te–S по плоскости HgTe–S–CdTe (см.²⁴) и диаграммы Hg–Cd–Te–O по плоскости HgTe–O–CdTe (см. рис. 3, а), можно сделать вывод, что основной особенностью границы раздела Hg_{1-x}Cd_xTe–собственный диэлектрик при сульфидировании и фторировании является отсутствие элементарной ртути. Наоборот, диаграмма фазовых равновесий предсказывает в обоих случаях выделение элементарного халькогена. Его количество при фторировании должно быть существенно меньше, так как источником Te⁰ является только CdTe, содержание которого в наиболее практически важных составах твердого раствора Hg_{1-x}Cd_xTe не превышает 30%.

Ниже будет показано, ведут ли различия в приведенных выше диаграммах фазовых равновесий к различным свойствам МДП-материалов на основе этих систем.

III. Экспериментальные результаты по окислению полупроводниковых соединений

В полупроводниковой электронике используются оксидные пленки малой толщины (≤ 5 мкм), причем с прогрессом технологии эта величина постоянно уменьшается и, например, в современных МОП-транзисторах толщина подзатворного оксида составляет ~ 25 нм. Наибольший интерес исследователей вызывает состав самой границы раздела полупроводник–оксид, которая в большинстве случаев не превышает нескольких нанометров. Это следует иметь в виду при сопоставлении химического состава оксидных пленок, предсказываемого диаграммой фазовых равновесий, и полученного в эксперименте.

Для исследования таких оксидных пленок чаще всего используются методы электронной и ионной спектроскопии, позволяющие изучать состав и структуру поверхности и границ раздела на атомном уровне.²⁵ Прежде всего это методы, позволяющие получать распределение элементов по глубине структуры, такие как электронная оже-спектроскопия (ЭОС) в сочетании с ионным травлением. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) анализируют частицы образца, распыляемые первичным ионным пучком. Практически не разрушающим, но имеющим худшее разрешение по глубине, является метод резерфордского обратного рассеяния (ROR).

Наиболее ценную информацию о химической связи элементов на поверхности и границе раздела дает фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС). В зависимости от диапазона энергий первичного пучка излучения выделяют ультрафиолетовую (УФЭС) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС).

Ценная информация, особенно о присутствии на границе раздела неметаллов V и VI групп, была получена также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и метода вольтамперометрии.

Для анализа удобно разделить теоретические и экспериментальные результаты на три группы в зависимости от условий окисления: «естественное» окисление (при комнатной температуре), термическое и анодное электрохимическое окисление (сюда же обычно относят фотохимическое окисление и окисление в плазме кислорода). Следует учитывать, что для каждого из этих способов окисления имеются технологические факторы, которые приводят к отклонению состава оксидных пленок от равновесного, например, термическое разложение при термоокислении, различная растворимость оксидных фаз в электролите при анодном окислении и т.п. Только правильный учет этих факторов позволяет провести корректное сравнение.

[†] Проблема сульфидирования поверхности полупроводников A^{III}BV является одной из центральных в полупроводниковом материаловедении в последнее время. Мы коснемся лишь тех аспектов проблемы, которые непосредственно связаны с целью данного обзора.

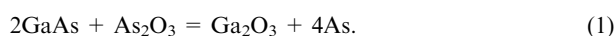
1. Арсенид галлия

Первоначально процессы естественного окисления изучали в основном на химически травленных поверхностях, однако результаты, полученные различными авторами, оказались крайне противоречивыми, что прежде всего связано с тем, что травление может значительно нарушать стехиометрию поверхности. Кроме того, окисление — составная часть процесса травления, которое в зависимости от состава травителя приводит к росту нерастворимых оксидных пленок различного состава. Наглядно это показано для поверхности InP.²⁶ По данным методов РФЭС и РОР в зависимости от состава травителя и времени травления толщина вырастающего оксидного слоя менялась от 0.7 до 2.4 нм, а соотношение между фосфором и индием, нормированное относительно InPO₄, составляло от 0.2 до 1.5. Аналогичные результаты получены для GaAs (см.²⁷) и Hg_{1-x}Cd_xTe (см.¹⁸).

Поэтому большой интерес представляет исследование процесса окисления атомно-чистой поверхности (АЧП), получаемой обычно скалыванием кристалла в сверхвысоком вакууме или ионной бомбардировкой. Электронная спектроскопия позволяет наблюдать на такой поверхности процессы адсорбции кислорода на уровне монослоя. Но следует учитывать, что обычно толщина оксида, вырастающего на АЧП соединений A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}, не превышает двух–трех монослоев, т.е. она слишком мала, чтобы эти пленки описывать с помощью термодинамических параметров, полученных для объемных образцов. Кроме того именно на начальных стадиях взаимодействия кислорода с полупроводником особенно проявляются различия в электронной и решеточной подсистемах атомных слоев на свободной поверхности и параллельных ей слоев объема полупроводника.²⁸ Именно этими различиями объясняется, например, тот факт, что при окислении АЧП кремния при толщине оксида ~1 нм методом РФЭС были обнаружены не существующие в устойчивом состоянии степени окисления кремния.¹

Несмотря на эти ограничения удается установить определенную связь между диаграммой фазовых равновесий и окислением АЧП полупроводников при комнатной температуре. С помощью электронной спектроскопии установлено, что в GaAs, InAs и InP возбужденные молекулы кислорода взаимодействуют с поверхностью в три этапа.^{29–32} На первом происходит адсорбция, которая идет лишь на дефектах поверхности, образующихся при сколе или при очистке поверхности ионной бомбардировкой. На втором этапе происходит диссоциация молекулы кислорода с образованием мостиковых связей типа Ga—O—As. И только на третьем этапе начинается взаимодействие, сопровождающееся химическим сдвигом основных уровней. Причем для всех трех соединений атомы и металла, и неметалла одинаково участвуют в образовании связей с кислородом, так как амплитуда ФЭ-пиков от окисленных индия(галлия) и мышьяка(фосфора) растет одинаково с увеличением покрытия поверхности кислородом в пределах от 0.1 до 1.5 монослоев.^{32,33} Однако после кратковременного отжига InP в вакууме при 350°C ФЭ-пики индия, фосфора и кислорода остаются неизменными, в то время как после отжига GaAs при неизменной амплитуде пика кислорода увеличивается пик окисленного галлия и уменьшается пик окисленного мышьяка.

В соответствии с диаграммами фазовых равновесий (см. рис. 1) оксидный слой для InP представляет устойчивое при нагреве соединение InPO₄, а для GaAs — смесь оксидов,³⁴ при нагреве которых происходит реакция



В то же время при окислении АЧП арсенида галлия ионизированным кислородом химическое взаимодействие ускоряется (на ФЭ-спектре появляются пики, соответствующие Ga₂O₃ и As₂O₃), и появляется пик, соответствующий элементарному As.²⁹

Появление элементарной сурьмы наблюдали при окислении АЧП антимонов галлия и индия.^{35,36} О различии уже начальных стадий окисления GaAs и InP свидетельствует анализ состава тонких[†] слоев, полученных естественным, химическим и термическим окислением образцов GaAs и InP.^{37,38} Все образцы проходили одинаковую предварительную обработку поверхности, состав исследовался методом РФЭС с угловым разрешением, позволявшим менять глубину зондируемого слоя от 2 до 4 нм. При этом во всех оксидных слоях GaAs были обнаружены как элементарный мышьяк, так и субоксиды галлия и мышьяка, в то же время на окисленной поверхности InP отсутствовали как элементарный фосфор, так и субоксиды индия и фосфора, а весь окисленный фосфор находился в виде сложных соединений.

Исследования термического окисления GaAs (см. обзор³⁹) показали, что элементарный мышьяк присутствует на границе раздела при различных условиях отжига (сухой и влажный кислород, смесь O₂/As₂O₃) в широком интервале температур (≤ 620°C). Только при более высоких температурах его концентрация уменьшается, и на границе раздела кроме Ga₂O₃ появляется GaAsO₄. Оксидный слой в основном состоит из аморфного Ga₂O₃ при T ≤ 500°C, кристаллизующегося в β-Ga₂O₃ при более высоких температурах; As₂O₃ присутствует в гораздо меньших количествах. Это связано как с расходом As₂O₃ на реакцию (1), так и с его высокой летучестью. Концентрацию As₂O₃ в объеме можно увеличить, выращивая оксид в парах As₂O₃ или смеси O₂/As₂O₃. Долгое время оставалось невыясненным точное пространственное расположение мышьяка. Считалось, что он может накапливаться в виде сплошной пленки непосредственно на границе раздела. Однако позднейшие исследования показали, что элементарный мышьяк присутствует во всем объеме термического оксида,⁴⁰ а анализ поперечных сечений структур с термическим оксидом с помощью просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции подтвердил, что, например, после окисления при 500°C граница раздела состоит из эпитаксиального слоя γ-Ga₂O₃ на GaAs, между которыми вкраплены преципитаты гексагонального мышьяка размером 5–10 нм и плотностью (2–5) · 10¹¹ см⁻² (см.⁴¹). Кроме того, было показано, что мышьяк может образовываться не только в реакции (1), но и в прямой реакции окисления GaAs



впервые предложенной в работе⁴².

Одним из дискуссионных является вопрос о том, образуется или нет элементарный мышьяк на границе раздела при низкотемпературном окислении (электрохимическом анодном, плазменном и т.д.). Большинство исследователей считало, что он появляется на границе раздела только после отжига выращенных оксидов при T > 250°C в результате вторичной реакции. Однако позже было показано⁴², что As⁰ не удавалось наблюдать в исходных пленках вследствие недостаточной чувствительности методики КРС (~10¹⁵ ат · см⁻²). Так, используя вольтамперометрию твердых фаз, имеющую чувствительность 10¹¹–10¹² ат · см⁻², удалось обнаружить элементарный мышьяк и сурьму в исходных анодных оксидных пленках (АОП) GaAs, InAs и InSb (см.^{5,40,42}), т.е. реакция (1) в этих условиях происходит и при комнатной температуре. Более того, с помощью этого метода удалось послойно исследовать не только фазовый состав, но и структуру оксидных слоев и установить ее связь с условиями роста анодного оксида.⁴²

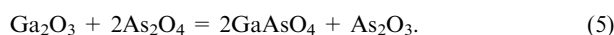
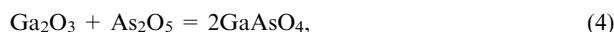
Так, выращенная в гальваностатическом режиме (j ~ 5.0 мА · см⁻²) на поверхности GaAs анодная оксидная пленка

[†] Под тонкими подразумеваются слои, у которых толщина сравнима с глубиной выхода фотоэлектронов (< 5 нм). Их состав, как и границу раздела, можно анализировать по глубине, не прибегая к травлению.

толщиной ~ 100 нм имеет следующее распределение состава по толщине:⁴⁰

Слой	Химический состав
1	$\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$, As_2O_3 (крист.), As_2O_3 (аморф.), GaAsO_4 (крист.)
2	$\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$, As_2O_3 (аморф.), As_2O_3 (крист.), As_2O_5 (крист.), As_2O_4 (крист., следы)
3	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$, As_2O_3 (аморф.), As_2O_5 (крист., следы)
4	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, As_2O_3 (аморф.), As_2O_5 (крист., следы)
5	$\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, As_2O_3 (крист.), As (аморф.), As (крист.)

Слой 5 граничит с поверхностью GaAs. Видно, что у границы раздела образуются Ga_2O_3 , As_2O_3 и As, что согласуется с диаграммой фазовых равновесий. По мере удаления от границы раздела появляются оксиды, в которых мышьяк имеет высшую степень окисления (As_2O_4 , As_2O_5 , GaAsO_4), и наблюдаются неравновесные сочетания фаз $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$, $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$, что, скорее всего, связано с кинетическими факторами. Со временем или при термообработке это приводит к следующим твердофазным реакциям:



При этом в пленках будут происходить и структурные превращения — аморфные формы As и As_2O_3 будут кристаллизоваться, а менее устойчивые кристаллические формы Ga_2O_3 переходить в более устойчивые. Химическое состояние во многом определяется режимами анодного окисления.^{40, 43} Так, увеличение плотности тока ведет к доокислению мышьяка до пятивалентного состояния и к появлению As^0 на границе раздела как в аморфной, так и в кристаллической формах. Сравнение спектра аналитических сигналов электрохимических превращений для анодного оксида, термического оксида и смесей эталонных соединений показывает, что все эти оксиды не являются гомогенными, а представляют смесь фаз различных структурных модификаций с размером зерна более 5 нм.⁴⁰ Это хорошо согласуется с известными данными об островковом характере зарождения оксидов при воздействии электронного пучка⁴⁴ и на начальных этапах роста анодного оксида.⁴⁵

Химический состав оксидного слоя GaAs, полученного окислением в кислородной плазме,[†] фактически не отличается от состава слоя при анодном окислении, и тоже представляет собой смесь As_2O_3 и Ga_2O_3 . При этом количественно на его состав влияют такие факторы, как скорость роста оксида, степень ионизации плазмы и плотность анодного тока. Концентрация мышьяка в плазменных оксидах оказывается выше, чем в электрохимических и может достигать 4–5% от общего состава.⁴⁷ Она определяется в значительной степени динамикой роста оксидного слоя: чем интенсивнее процесс окисления, тем меньше мышьяка вытесняется на границу раздела. Суммарное его количество при высокой скорости роста ($300 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$) эквивалентно слою толщиной 4.2 нм, а при низкой скорости окисления соответствует 41 нм при общей толщине слоя 160 нм.⁴⁸ Нельзя исключить, что появление такого большого количества элементарного мышьяка связано с преимущественным окислением галлия вследствие различий в энергиях активации процессов окисления галлия и мышьяка в плазме.⁴⁹

2. Фосфид индия

Анализ с помощью РФЭС тонких оксидных пленок, выращенных в атмосфере кислорода при температурах 340–400°C показал, что они представляют собой смесь аморфных In_2O_3 и InPO_4 , причем во всем исследованном интервале температур (до 650°C) фосфор находится в виде фосфата, а не P_2O_5 , но при увеличении времени окисления, т.е. для более толстых пленок, на границе раздела появляется элементарный фосфор.³⁹ С увеличением температуры окисления от 350 до 550°C количество накопленного P^0 увеличивается, а затем уменьшается.⁵⁰ При $\sim 650^\circ\text{C}$ элементарный фосфор не обнаружен³⁹, и на границе раздела находится только InPO_4 , что соответствует диаграмме фазовых равновесий. Вероятно, появление P^0 связано с тем, что при $T < 600^\circ\text{C}$ рост оксида идет за счет диффузии индия и фосфора к поверхности оксида, причем диффузия фосфора значительно медленнее, чем индия. Диффузия кислорода при этих температурах мала и окисление происходит на поверхности, что и приводит к накоплению неокисленного фосфора на границе раздела. Кроме того, по данным работы⁵¹, в процессе термоокислительного при 575–675°C в объеме оксида образуется неокисленный (или недоокисленный) индий. Вообще же избыток индия в термическом оксиде InP , особенно во внешнем слое, обусловлен испарением с поверхности фосфора.⁵² Таким образом, в определенном интервале температур кинетические факторы становятся доминирующими. Что это именно так, и что появление P^0 не связано с реакциями типа (1) и (2), подтверждают эксперименты по окислению InP при давлении кислорода в пределах от 1 до 500 атм. При давлениях 150 атм и выше граница раздела состоит из InPO_4 , In_2O_3 и P_2O_5 . Такое изменение состава границы раздела можно объяснить увеличением скорости диффузии кислорода, это и приводит к полному окислению элементов.⁵³ Интересно отметить, что P^0 не образуется при окислении InP кислородом в присутствии паров воды.³⁹

Детальное сравнение химического состояния элементов в термических, химических и анодных оксидах InP было проведено с помощью РФЭС с использованием послыогоного прецизионного химического травления, которое исключало все эффекты, связанные с воздействием ионного пучка.^{50, 54–56} Достаточно надежная идентификация различных оксидных фаз достигалась сравнением химических сдвигов пиков для разных уровней остова, их интенсивностей и спектров валентной зоны оксидных пленок и эталонных соединений. Если термические оксиды представляют собой смесь аморфных частиц In_2O_3 и InPO_4 с присутствием P^0 на границе раздела, то в их состав входят также полифосфаты типа $\text{In}(\text{PO}_3)_x$. Оксиды, выращенные в концентрированной азотной кислоте при сильном освещении, однородны по всей толщине. Их средний атомный состав соответствует $\text{In}(\text{PO}_3)_{2.6}$ и не зависит от толщины оксидного слоя, времени и температуры ($\leq 80^\circ\text{C}$) роста. Анодные оксиды выращивали в известном AGW-электролите,⁵⁷ pH которого меняли в пределах от 2 до 12 добавлением NH_4OH . Все они являются двухслойными с внешним слоем, обогащенным индием ($\text{P}:\text{In} = 0.4$) и представляющим, по-видимому, гидратированную смесь InPO_4 и In_2O_3 или $\text{In}(\text{OH})_3$. Внутренний слой, примыкающий к границе раздела, обогащен фосфором и имеет средний состав $\text{In}(\text{PO}_{3.2})_{3.9}$. Такое распределение остается неизменным для всех анодных оксидов толщиной от 10 до 50 нм и не зависит ни от pH электролита, ни от плотности тока. Качественно распределение элементов в анодном оксиде и в оксидах, выращенных в других электролитах,^{58, 59} совпадает. Это связывают со специфическим для анодного оксида InP механизмом роста, который, например, в том же GaAs не может реализоваться в силу того, что анодный оксид GaAs представляет собой не стеклообразное соединение, а смесь поликристаллических оксидов.

[†] Получение и свойства оксидов сложных полупроводников плазменным анодированием подробно описаны в работе⁴⁶.

Анализ ФЭ-спектров валентной зоны показывает, что внутренняя часть анодного оксида со стороны границы раздела представляет собой однофазные нестехиометрические фосфаты $\text{In}(\text{PO}_x)_y$ с x и y близкими к 3. Исследования методом дифракции быстрых электронов показали, что оксиды аморфны. Это согласуется с существованием стеклообразного $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ (см.⁶⁰). Изучение кристаллического метафосфата $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ показало, что валентный угол $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ в тетраэдре PO_4 , как и угол $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в структуре SiO_2 , может меняться в широких пределах, т.е. эти структуры являются достаточно гибкими, чтобы обеспечить хорошее согласование решеток фосфата и InP , аналогично тому, как это происходит в системе $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Отжиг вплоть до 350°C не изменяет химический состав анодного оксида и границы раздела с InP и к тому же, по данным просвечивающей электронной микроскопии, несколько сглаживает на атомном уровне шероховатости границы раздела. Изменение состава границы раздела (образование слоя P^0 толщиной до 0.5 нм) наблюдается только после отжига при 450°C . Появление фосфора в соответствии с диаграммой фазовых равновесий (см. рис. 1, *з*) можно объяснить тем, что граница раздела InP —анодный оксид все-таки нестабильна, и на ней происходит реакция



Не исключено, что при высоких температурах вследствие присутствия в анодном оксидном слое гидратов происходят дополнительные реакции, в результате которых выделяется фосфор.

Оксид фосфида индия, состоящий в основном из полимерной полифосфатной фазы, удалось получить при плазменном окислении.⁶¹

3. Полупроводниковые твердые растворы

Немногочисленные исследования показали, что процессы окисления твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ можно рассматривать как суперпозицию окисления бинарных полупроводников. Наиболее интересным результатом можно считать появление при окислении твердого раствора $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ новой фазы $\text{As}_2\text{P}_{1-x}$ (см.⁶²).

Следует отметить, что в связи с широким практическим использованием $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.2, 0.3$) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.2$) в ИК-технике исследовались в основном твердые растворы, а исходные бинарные соединения HgTe и CdTe , а также PbTe и SnTe рассматривались лишь для лучшего понимания процессов окисления твердых растворов.

Изучение окисления АЧП эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.2$ и 1.0) показало,⁶³ что SnTe окисляется значительно интенсивнее, чем PbTe . Для твердого раствора также характерно быстрое окисление олова, причем оно сопровождается обогащением поверхности этим элементом за счет диффузии олова из объема, а, возможно, также и за счет сублимации свободного теллура. Отжиг в вакууме приводит к переходу олова в полностью окисленное состояние и соответственно уменьшению РФЭ-пика, связанного с TeO_2 . С учетом низкой температуры сублимации элементарного теллура экспериментальные данные хорошо согласуются с диаграммой фазовых равновесий (см. рис. 3, *в*).

Процесс окисления АЧП HgTe и $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ начинается с разрыва связей $\text{Hg}-\text{Te}$ с последующим окислением теллура, но не ртути, атомы которой покидают поверхность полупроводника, в то время как в CdTe окисляются оба элемента.⁶⁴ Сравнение кинетики окисления всех трех материалов показало, что твердый раствор не окисляется как простая смесь двух бинарных соединений. Это объясняется тем, что при образовании твердого раствора между ионами ртути и кадмия происходит перераспределение заряда, ведущее к ослаблению связей $\text{Hg}-\text{Te}$ и к усилению связей $\text{Cd}-\text{Te}$.⁶⁵

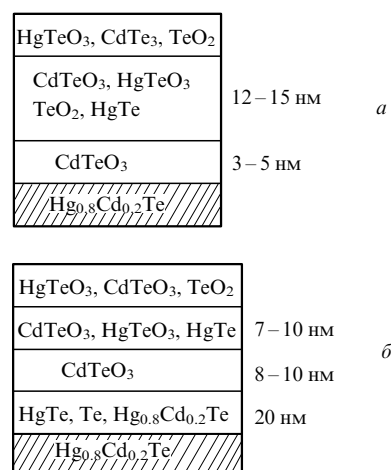


Рис. 6. Профили фазового состава анодного оксида $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ *a* — после роста (до отжига), *б* — после отжига при 220°C (см.⁷²)

Термическое окисление исследовалось только для CdTe вследствие низкой термической стабильности халькогенидов ртути.⁶⁶ По данным ЭОС и РФЭС, термический оксид, выращенный как в сухом, так и во влажном кислороде при температурах $350-500^\circ\text{C}$, представляет собой CdTeO_3 , причем никаких следов обогащения границы раздела кадмием или теллуrom не найдено. Кроме того, результаты электронной дифракции свидетельствуют о том, что при этих температурах на CdTe растут эпитаксиальные слои кубического CdTeO_3 . Сложные оксидные соединения кадмия и ртути присутствуют также в оксидах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (см.⁶⁷).

Из всех вариантов окисления, использовавшихся для защиты поверхности $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, наиболее изученным, бесспорно, является анодное окисление, проводящееся в растворе 0.1 М КОН в смеси этиленгликоль—вода в отношении 9:1 при плотности тока $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в гальваностатическом режиме.⁶⁸ Состав и механизмы роста анодного оксида изучались различными методами. Были получены достаточно противоречивые результаты. В настоящее время можно считать надежно установленным,^{69,70} что анодный оксид $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ растет на границе раздела полупроводник—оксид благодаря взаимодействию атомов последнего с кислородом, поступающим к границе раздела по вакансионному механизму. Кислородные вакансии под действием электрического поля мигрируют по направлению к внешней границе анодного оксида. На границе раздела оксид—электродит вакансии заполняются кислородом в результате электрохимической реакции. На этой границе происходит только растворение оксида в электролите, но не его рост.

С учетом имеющихся экспериментальных данных, предложена^{71,72} следующая модель границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ —анодный оксид (рис. 6, *а*). Непосредственно с полупроводником контактирует слой CdTeO_3 , образующийся вследствие того, что бинарные компоненты твердого раствора CdTe и HgTe окисляются раздельно — преимущественно окисляется CdTe , в то время как HgTe остается частично неокисленным (частное сообщение М.Зельманна-Эггеберта и Х.Рихтера, см.⁷³). Анодный оксид растет в полупроводниковую подложку, а неокисленный HgTe остается в слое, примыкающем к границе раздела. Концентрация кислорода здесь выше, поэтому происходит постепенное доокисление HgTe . В объеме анодного оксида все компоненты полностью окислены, и он однороден по элементному составу. Сравнение элементного состава, экспериментально определенного различными методами, с составом, рассчитанным в предположении, что весь окисленный полупровод-

ник превратился в стехиометрическую смесь HgTeO_3 и CdTeO_3 , показывает, что в процессе анодного окисления растворяется большее количество ртути по сравнению с теллуром. Анодный оксид имеет следующий фазовый состав: 52% HgTeO_3 , 30% TeO_2 и 18% CdTeO_3 .⁷² Он полностью аморфен за исключением слоя у границы раздела, где встречаются кристаллические частицы размером 2–5 нм, которые и были идентифицированы как частицы неокисленного HgTe .

Отжиг при относительно невысоких температурах (150°С и выше) приводит к значительному перераспределению элементов у границы раздела, прежде всего к уменьшению содержания кадмия в полупроводнике и увеличению его содержания в оксиде, изменение состава по HgTe носит противоположный характер.⁷¹ Бесспорно, это связано с термодинамической нестабильностью границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –оксид (см. рис. 3, а). Однако в модели, показанной на рис. 6, а, сама граница раздела термодинамически стабильна, так как $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ контактирует лишь с CdTeO_3 , который термодинамически устойчив, и с HgTe и CdTe (сплошные линии на рис. 3, а). Поэтому предполагают,⁷² что слой CdTeO_3 является слишком пористым и тонким, чтобы препятствовать взаимодействию TeO_2 с $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$



Это ведет к некоторому утолщению слоя CdTeO_3 и появлению в полупроводниковой подложке теллурида ртути и теллура (рис. 6, б). При этом, однако, не учитываются возможности появления металлической ртути у границы раздела ни непосредственно во время окисления, ни при последующем нагреве вследствие целого ряда других термодинамически возможных реакций, например, в результате взаимодействия HgTeO_3 с $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Однако в отсутствие металлической ртути невозможно объяснить изменение электрических свойств поверхностного слоя $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, защищенного анодным оксидом при отжиге.^{71, 74–76} По данным РОР, значительное увеличение содержания ртути после отжига при 200–250°С наблюдается в приповерхностном слое полупроводника толщиной ~20 нм.⁷⁶ При этом концентрация избыточной ртути составляет до $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Часть ртути действительно выделяется в виде HgTe , что ведет к изменению состава приповерхностного слоя твердого раствора (величина x по данным спектров оптического поглощения уменьшается до 0.125). Остальная часть накапливается в виде атомов ртути в междоузлиях, которые в процессе отжига диффундируют в объем полупроводника.

Плазменный оксид $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, как и в случае GaAs и InP , ни по составу самого оксида, ни по структуре границы раздела не отличается от анодного.⁷⁷ В то же время при фотохимическом окислении в зависимости от условий процесса составы как самого оксида, так и границы раздела, в частности, обеднение или обогащение их ртутью, могут меняться в значительных пределах. Это связано со сложностью механизмов роста оксида.⁷⁸ Кроме того, на примере фотохимического оксида показано, насколько сильно может зависеть состав границы раздела для сложного полупроводника от предварительной обработки окисляемой поверхности.¹⁸

Исследование методом ЭОС анодного оксида PbTe показало,⁷⁹ что распределение металла и халькогена в нем полностью совпадает с распределением кадмия и теллура в оксиде CdTe .⁶⁷ Это можно связать с тем, что в обоих случаях окисление ведет к образованию теллурида. Данные метода РОР свидетельствуют, что содержание кислорода в объеме анодного оксида соответствует свинцу в степени окисления Pb^{4+} , а не Pb^{2+} , т.е. для PbTe экспериментально подтвердилось предсказываемое по диаграмме фазовых равновесий появление на конечных этапах окисления высших оксидов свинца — PbO_2 или PbTeO_4 .

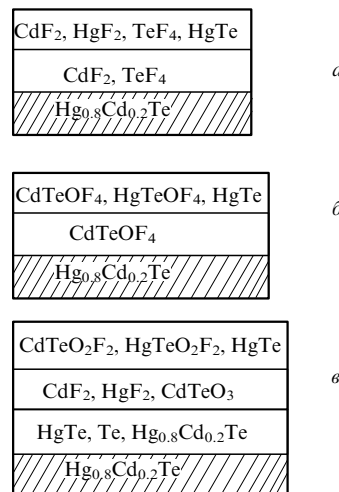
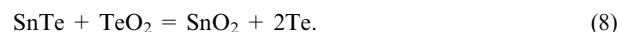


Рис. 7. Профили фазового состава анодного фторида $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ а — после роста, б — после хранения на воздухе при комнатной температуре, в — после отжига при 220°С (см.⁹²)

Интересные результаты дает сравнение распределения элементов на границе раздела оксид–полупроводник для оксидов $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, полученных анодным,⁸⁰ плазменным,⁸¹ химическим^{82, 83} и термическим⁸⁴ окислением. Оно показывает, что хотя составы в объеме оксидов и, главным образом, в их внешнем слое, значительно отличаются, все особенности границы раздела, проявляющиеся уже при естественном окислении и связанные, как было описано выше, с преимущественным окислением олова, сохраняются и даже усиливаются при всех методах окисления. Это прежде всего касается перераспределения содержания олова и свинца у границы раздела, которое наблюдается⁸⁵ при окислении сплавов Pb – Sn , и может быть объяснено топохимическими реакциями замещения, типичными для начальных стадий окисления бинарных сплавов металлов с различным сродством к кислороду.⁸⁶ Однако при окислении теллуридов должно наблюдаться (рис. 3, в) еще и появление элементарного теллура.

Исследования методом КРС позволили обнаружить Te^0 на естественно окисленной поверхности только для SnTe .⁸⁷ Для $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ элементарный теллур удается обнаружить лишь после термического окисления при $T \geq 250^\circ\text{C}$. Для анодного оксида $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ элементарный теллур также наблюдается после отжига при этой температуре. Здесь, как и в случае As^0 в GaAs , его появление связано прежде всего с термодинамически выгодным вторичным процессом

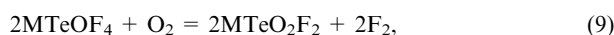


Вместе с тем элементарный теллур в химическом оксиде не удалось обнаружить даже при отжиге. Это, по-видимому, связано с особенностями роста оксидной пленки при этом методе.⁸³ В оксиде всегда присутствует неокисленный PbTe , который в сочетании с SnO_2 , накапливающимся у границы раздела, обеспечивает ее термодинамическую стабильность.

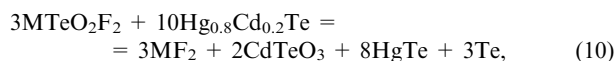
Электрохимическое анодирование успешно используется для создания на поверхности $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ других собственных диэлектриков — сульфидов⁸⁸ и фторидов.⁸⁹ Процесс в обоих случаях сходен с анодным окислением и проводится соответственно в растворах Na_2S или $\text{KF} + \text{KOH}$ в этиленгликоле. При росте анодного сульфида происходит преимущественное растворение HgS и TeS_2 . Растущий слой состоит из 30% HgS и 70% CdS с некоторым избытком теллура в виде гексагональных частиц с размерами ~5 нм.⁹⁰ Граница раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный сульфид резкая, заметные изме-

нения состава наблюдаются при значительно больших температурах отжига, чем для анодного оксида (350°C при отжиге на воздухе в течение 15 дней). Изменения в основном связаны с испарением ртути.⁹¹

Изучение состава анодного фторида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ показало,^{92,93} что он состоит в основном из 14% CdF_2 , 21% HgF_2 , 35% TeF_4 и 30% HgTe , т.е. фторируется не весь HgTe . Очень важно, что граница раздела обеднена фторидом ртути и состоит фактически только из CdF_2 и TeF_4 (рис. 7, а). Это должно было бы способствовать термостабильности границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный фторид, однако оказалось, что анодный фторид настолько чувствителен к присутствию кислорода, что даже при комнатной температуре происходит образование оксифторидов (рис. 7, б). При нагреве происходит дальнейшая их реакция с кислородом, ведущая к потере фтора



где М = Hg или Cd. На границе раздела протекает реакция, во многом похожая на происходящую при отжиге анодного оксида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$,



в результате которой формируется многофазная граница раздела, подобная границе раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный оксид. Следует подчеркнуть, что образование металлической ртути характерно только для границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный оксид. Как будет показано ниже, это обуславливает принципиальные отличия электрофизических свойств данных границ.

Из-за нестабильности анодного фторида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в присутствии не только кислорода, но и паров воды, необходимо дополнительно защищать анодный фторид при практическом использовании, например, нанесением ZnS .⁹⁴ При этом нужно учитывать возможность химического взаимодействия между этими соединениями, ведущего к появлению ZnF_2 , HgTe и Te . При достаточной толщине анодного фторида это взаимодействие не влияет на свойства границы раздела.

Аналогичные химические реакции, приводящие к частичному восстановлению компонентов анодного оксида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, происходят и при нанесении на него ZnS (см.⁹⁵) или металлов — In (см.⁹⁶), Pt и Au (см.⁹⁷). Это необходимо учитывать при выборе оптимальной толщины собственного диэлектрика.

Знание возможных химических взаимодействий, происходящих между полупроводником, оксидом и металлом (см. рис. 4), позволяет с помощью тонкого промежуточного слоя оксида заданного состава целенаправленно управлять свойствами границы раздела металл–полупроводник. Так, используя химический оксид, удалось предотвратить нежелательное взаимодействие металла с полупроводником и заметно улучшить электрические и фотоэлектрические свойства барьерных структур $\text{M} - \text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (М — металл⁸²).

IV. Электрофизические свойства и химия границы раздела сложный полупроводник – собственный оксид

При анализе требований, предъявляемых разработчиками электронных приборов к структурам МОП (или МДП), естественным эталоном может служить система $\text{Si} - \text{SiO}_2$, которая почти идеально соответствует всем этим требованиям.¹

Работа МОП-транзисторов основана на возможности индуцировать в приповерхностной области полупроводника электрическое поле, управляющее концентрацией носителей заряда вплоть до инверсии типа проводимости. Влияние поверхности полупроводника особенно значительно в

МОП-транзисторах и других приборах, где граница раздела является активной областью прибора (барьеры Шоттки, гетеропереходы, сверхрешетки). На практике для оптимизации параметров любого полупроводникового прибора (биполярного транзистора, фотодиода, фоторезистора) необходимо защитить его поверхность диэлектриком с вполне определенными характеристиками.

Главную роль во всех электронных явлениях на поверхности и на границе раздела полупроводника с другим материалом играют локализованные поверхностные электронные состояния (ПЭС),[†] природа которых может быть различной. Прежде всего — это собственные ПЭС, возникающие из-за искажения периодического потенциала кристаллической решетки и разрыва химических связей атомов на поверхности (уровни Тамма–Шокли). Кроме того, причиной появления ПЭС могут быть локальные поверхностные несовершенства типа структурных дефектов, примесей и их комплексов.

Влияние ПЭС на свойства границы раздела определяется их зарядовым состоянием, расположением относительно уровня Ферми (E_F) и удаленностью от границы раздела.

На атомно-чистой поверхности кремния наблюдается высокая концентрация ПЭС (порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$), что лишь немного меньше числа поверхностных атомов. Времена электронного обмена ПЭС с объемом очень малы (менее 10^{-5} с), такие ПЭС называют быстрыми. Их высокая концентрация приводит к жесткой стабилизации E_F (так называемый «пиннинг» уровня Ферми) на поверхности вблизи центра запрещенной зоны E_g , и с помощью внешнего электрического поля почти не удается управлять свойствами поверхности.

При термическом окислении поверхности кремния в оптимальных условиях концентрация ПЭС значительно уменьшается (до 10^9 см^{-2}). Это, вероятно, связано с некоторым насыщением оборванных связей и ослаблением таммовского фактора возмущения периодического хода потенциала кристаллической решетки, что уменьшает степень фиксации уровня Ферми и позволяет осуществить модуляцию изгиба зон на границе раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$. Однако присутствие в оксиде структурных дефектов ведет к появлению электронных ловушек (так называемых медленных ПЭС с временами перезарядки $10^{-1} - 10^2 \text{ с}$).

Особенностью границы раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$ является наличие локализованного в узкой ($< 2 \text{ нм}$) области встроенного заряда, знак и величина которого являются важнейшими характеристиками. Именно он задает исходный изгиб зон у поверхности кремния и соответственно режим работы МОП-транзистора (обеднение или обогащение). Что касается быстрых ПЭС, то их концентрация должна быть минимальной, чтобы обеспечить максимальную эффективность управления поверхностной проводимостью. Как уже отмечалось, при большой плотности ПЭС (такой, например, как у АЧП кремния) этот эффект вообще отсутствует. Важны также времена перезарядки ПЭС, от которых зависят частотные характеристики приборов. Количество ловушек в оксиде также должно быть минимизировано, так как их присутствие ведет к временной нестабильности параметров приборов.

При промышленном производстве решающим становится не просто разработка процессов, обеспечивающих нужные параметры границы раздела, но и их технологичность, а самое главное — воспроизводимость. Это требует более глубокого понимания химии процесса и чисто эмпирических наработок. Именно с такими наработками связаны первоначальные успехи в создании кремниевых МДП-приборов, которые в случае бинарных полупроводников оказы-

[†] Термин «поверхностные электронные состояния» можно понимать буквально только для АЧП. Для реальных границ раздела ПЭС распределены в конечном трехмерном слое.

ваются бесперспективными. Сказанное подтверждается тем, что еще в 70-е годы появлялись сообщения о разработках МОП-транзисторов на основе GaAs и InP с параметрами, близкими к кремниевым, но реально такие приборы не были созданы.

1. Арсенид галлия

К фундаментальным следует отнести работы, в которых изучалась проблема выделения элементарного мышьяка на границе раздела GaAs–оксид. В начале 1980-х годов возникло подозрение, что именно присутствие As^0 на границе раздела делает ее непригодной для изготовления МОП-приборов на основе GaAs.⁹⁸ Анализ электрических параметров МДП-структур на основе GaAs показал, что концентрация ПЭС и положение E_F на поверхности не зависят ни от метода получения, ни даже от природы диэлектрика (собственные оксиды, выращенные электрохимическим, анодным и плазменным окислением, SiO_2 , Si_3N_4 , $Si_xO_yN_z$ и Al_2O_3), хотя отмечается некоторая зависимость от предварительной обработки поверхности GaAs.^{98,99} При этом плотность ПЭС, закрепляющих E_F вблизи середины E_g , настолько велика, что изгиб зон полупроводника внешним электрическим полем удастся менять в пределах, недостаточных для достижения режима обогащения или инверсии проводимости на поверхности.

Были проведены исследования свойств АЧП арсенида галлия и их изменений при контролируемых воздействиях. Экспериментально установлено, что в запрещенных зонах абсолютно чистых поверхностей GaAs и InP отсутствуют ПЭС, поэтому в отличие от кремния в GaAs пиннинг E_F на поверхности отсутствует и его положение то же, что и в объеме. Однако при нанесении на АЧП посторонних атомов в количествах, значительно меньших монослоя, уровень Ферми как в *n*-, так и в *p*-GaAs смещается приблизительно к середине E_g , закрепляется там и при дальнейшем увеличении количества адсорбированных атомов остается неизменным. Такое поведение E_F наблюдается как при адсорбции различных металлов, так и неметаллов, в том числе кислорода.¹⁰⁰

Это позволило предположить, что причиной пиннинга E_F являются ПЭС, связанные с собственными дефектами решетки, возникающие при адсорбции посторонних атомов. Первоначально в модели UDM (Unified Defect Model)¹⁰¹ считалось, что такими дефектами являются вакансии галлия и мышьяка. Но в дальнейшем расчеты и эксперименты, проведенные на объемных образцах GaAs с различными отклонениями от стехиометрии, показали, что в GaAs термодинамически более выгодны антиструктурные дефекты типа перехода мышьяка в узел подрешетки Ga (As_{Ga}) и наоборот, переход галлия в узел подрешетки As (Ga_{As}). В частности, ловушка EL2, обуславливающая многие особенности GaAs, представляет собой либо изолированный дефект As_{Ga} , либо содержит межузельный атом мышьяка на оси $\{111\}$.¹⁰² Причем, если в объеме GaAs появление избытка As связано с особенностями его фазовой диаграммы,¹⁰³ то при окислении оно связано со структурой диаграммы GaAs–O. Поэтому в усовершенствованном варианте модели UDM — модели ADM (Advanced Defect Model)¹⁰⁴ — главной причиной пиннинга E_F считается антиструктурный дефект As_{Ga} , дающий два донорных уровня. Уровень Ферми лежит между ними, и положение E_F зависит от степени компенсации As_{Ga} вторым дефектом Ga_{As} , являющимся акцептором. Увеличение содержания мышьяка на поверхности ведет к сдвигу E_F к зоне проводимости, а уменьшение — к сдвигу в противоположную сторону.

Нельзя утверждать, что модель ADM полностью объясняет весь механизм возникновения ПЭС, управляющих положением E_F на границах раздела с GaAs. Возможно, определенный вклад вносят и эффекты, связанные с присутствием примесей, в данном случае с адсорбированным кислородом

(модель MIGS — Metal Induced Gap States)¹⁰⁵ и с упорядочением кристаллической решетки полупроводника при адсорбции (модель DIGS — Defect Induced Gap States).¹⁰⁶

Убедительные доказательства того, что пиннинг E_F связан именно с антиструктурными дефектами, возникающими вследствие выделения мышьяка при окислении, получены при исследовании тонких (~ 5 нм) эпитаксиальных слоев GaAs.¹⁰⁷ По изменению электропроводности таких слоев при окислении на воздухе (после их выноса из камеры роста) легко найти изменение положения E_F . Установлено, что для высококачественных эпитаксиальных слоев *n*-GaAs, выращенных при 530°C, при увеличении экспозиции на воздухе E_F немонотонно изменяется прежде чем зафиксироваться. В то же время для аналогичного слоя, выращенного при 300°C, положение уровня Ферми при выносе на воздух вообще не изменяется. Слои, полученные при такой низкой температуре, содержат до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ дефектов As_{Ga} , и E_F у них закреплен уже исходно. Известно, что высокотемпературный отжиг таких слоев позволяет уменьшить концентрацию As_{Ga} более чем на порядок. Действительно, у аналогичного образца, выращенного при низкой температуре, но затем отожженного при 530°C, сдвиг E_F при окислении происходил так же, как у обычных образцов.

Установлено,¹⁰⁸ что для слоев, выращенных при низких температурах с избытком мышьяка, положение E_F может фиксироваться не только точечными дефектами As_{Ga} , но и преципитатами As^0 , выделяющимися в объеме материала.[†] Положение E_F при переходе от одного механизма пиннинга к другому меняется более чем на 0.2 эВ.

Причиной изменения электрофизических параметров МОП-транзисторов на основе GaAs при отжиге, возможно, является не только их термодинамическая нестабильность, обусловленная протеканием реакции (1), но и описанная выше преципитация As^0 на границе раздела.

Связь между присутствием As^0 и As_2O_3 на поверхности GaAs и закреплением уровня Ферми подтверждают эксперименты по промыванию поверхности GaAs водой.¹¹¹ Известно, что As_2O_3 растворим в воде, в то время как As^0 растворяется в воде, только если образец освещается достаточно интенсивным светом, вызывающим фотохимические реакции, или если вода насыщена кислородом. В этом случае As^0 первоначально окисляется до As^{3+} , который и растворяется в воде. Эксперименты показали, что интенсивность фотолуминесценции, зависящая от степени закрепления E_F , значительно возрастает только при промывке образцов GaAs в потоке воды, насыщенной O_2 , или же при подсветке. Это приводит к вымыванию как As_2O_3 , так и As^0 . Однако через несколько минут хранения на воздухе, особенно при повышенной температуре, интенсивность фотолуминесценции падает до прежнего уровня, что связано с повторным окислением поверхности GaAs. Новый этап промывки водой снова увеличивает яркость луминесценции, и этот цикл можно повторять несколько раз.

Обработка поверхности GaAs раствором $Na_2S \cdot 9H_2O$ также ведет к значительному возрастанию эффективности фотолуминесценции.^{112,113} Разработан ряд методов обработки поверхности GaAs сульфидами, в результате которых значительно уменьшается скорость поверхностной рекомбинации. При такой обработке оксиды удаляются с поверхности, и на поверхности GaAs создается идеальная кристаллическая решетка, в первом слое которой атомы серы замещают все атомы мышьяка и образуют термодинамически стабильные связи с атомами галлия (рис. 8).

О важности полного удаления мышьяка свидетельствует сравнение эффективности обработки поверхности GaAs растворами Na_2S и $(NH_4)_2S$.¹¹⁴ Эксперименты со специально

[†] Так называемая модель внутренних барьеров Шоттки,¹⁰⁹ позволявшая по-новому подойти к проблеме полупроводников.¹¹⁰

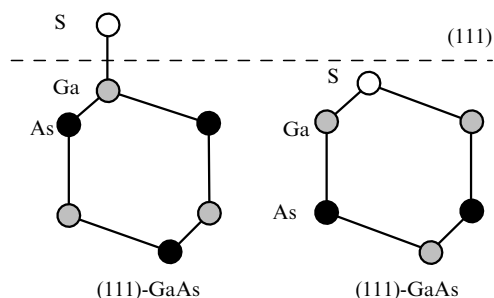


Рис. 8. Размещение атомов серы на поверхности (111)-GaAs, пассивированной серой^{2, 149}

напыленным слоем мышьяка показали, что в отличие от Na_2S раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эффективно растворяет мышьяк. Именно для него сульфидирование приводит к более чем двукратному уменьшению плотности поверхностных ловушек и соответственно к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации. Однако вследствие того, что теплота образования сульфидов меньше, чем соответствующих оксидов, обработанная сульфидными растворами поверхность GaAs является неустойчивой при хранении на воздухе, и в течение нескольких дней свойства поверхности возвращаются к исходным.

Все эксперименты по исследованию стабильности очищенной от As различными методами поверхности GaAs показывают, что причиной последующего появления мышьяка является повторное окисление. Поэтому все технологические процессы создания границы раздела диэлектрик–GaAs должны быть построены так, чтобы исключить окисление поверхности GaAs.

В плазменно-химических методах травления технологически легко удается сочетать в одном цикле очистку поверхности GaAs и нанесение диэлектриков. Примером может служить травление поверхности в водородной ВЧ-плазме с последующим нанесением на нее Ga_2O_3 ,¹¹⁵ термодинамически устойчивого по отношению к GaAs. Защитный слой создают путем испарения галлия в кислородной плазме. Чтобы исключить при этом повторное окисление GaAs, образцы GaAs травят дополнительно в азотной плазме, создающей тонкий слой нитрида мышьяка, насыщающего свободные связи мышьяка. Полученные таким образом границы раздела имеют малую плотность ПЭС, уровень E_F не закреплен, причем деградация параметров не наблюдалась даже после нескольких месяцев хранения образцов на воздухе.

Установлено,¹¹⁶ что обработка поверхности GaAs в плазме CF_4 перед нанесением Si_3N_4 приводит к эффективному удалению As^0 и As_2O_3 , а также к формированию пассивирующего слоя из Ga_2O_3 и GaF_3 . Такое пассивирующее покрытие значительно улучшает характеристики мощных транзисторов на основе GaAs и продлевает срок их эксплуатации. Стабильную границу раздела удается получить и непосредственным осаждением GaF_3 , если поверхность GaAs предварительно обработать в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.¹¹⁷

Другим методом получения совершенной границы раздела является не очистка поверхности GaAs от оксидов, а их восстановление. Это можно осуществить путем нанесения тонкого слоя кремния на поверхность GaAs. При правильно выбранной толщине этого слоя (~ 0.8 нм) и температуре последующего отжига удается полностью восстановить оксиды GaAs, а на полученную при этом структуру нанести SiO_2 заданной толщины.¹¹⁸

Следует отметить, что именно понимание химии всех процессов, ведущих к окислению поверхности GaAs, позволило в последние годы сделать определенные шаги к созданию МДП-приборов на основе GaAs.

2. Фосфид индия

Химия границы раздела InP–собственный оксид, как следует из диаграммы фазовых равновесий, качественно иная. Представляет интерес выяснить, как это отражается на электрофизических свойствах МОП-структур.

При адсорбции кислорода E_F на поверхности InP также закрепляется, но не в середине E_g , как в GaAs, а ближе к дну зоны проводимости (вследствие иного, чем в GaAs, собственного дефекта решетки).¹⁰¹ Это в сочетании с тем, что плотность ПЭС на границе раздела для InP на порядок меньше, чем в GaAs, позволяет реализовать на основе InP разные варианты МОП-транзисторов.⁹⁹ На полученных границах раздела InP с собственными оксидами и с другими диэлектриками всегда присутствуют медленные ПЭС и ловушки, которые ведут к долговременному дрейфу характеристик.

Эффекты, связанные с нестабильностью характеристик, можно устранить, используя тонкие (< 30 нм) оксидные слои,¹¹⁹ состоящие только из фосфата $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, имеющего достаточно большую ширину запрещенной зоны ($E_g \approx 7$ эВ). При этом край зоны проводимости E_c в оксиде на 2.3 эВ выше, чем в InP, что обеспечивает достаточный потенциальный барьер, препятствующий инжекции электронов из InP в оксид.⁵⁶ В случае толстых оксидных пленок, внешний слой которых состоит частично из In_2O_3 , имеющего значительно меньшую E_g (~ 3.5 эВ), разность $E_c(\text{In}_2\text{O}_3) - E_c(\text{InP})$, видимому, тоже невелика. Это приводит к возможности туннелирования электронов из InP через $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ в In_2O_3 .¹²⁰ Данное обстоятельство, по-видимому, и является причиной сильной частотной дисперсии и гистерезиса характеристик МОП-конденсаторов, изготовленных на основе толстых оксидов. Сравнив внешний слой анодного оксида и оставив только слой, состоящий из $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, можно устранить отмеченные недостатки. Эта операция к тому же значительно уменьшает гигроскопичность образцов. Так, если после нескольких часов хранения на воздухе нестравленных образцов наблюдается значительное увеличение толщины исходного анодного оксида (до 40%), то для анодного оксида со стравленным внешним слоем такое изменение происходит значительно медленнее (до 30% за месяц). Кроме того, отжиг такого анодного оксида при 250°C в азоте в течение 30 мин стабилизирует его свойства. Напылив на него слой Al_2O_3 толщиной 100 нм, удалось получить на основе полуизолирующей подложки InP транзистор с существенно более стабильными характеристиками.⁵⁶

Выбрав режим плазменного окисления так, чтобы свести к минимуму содержание In_2O_3 и P_2O_5 , можно получить границу раздела с электрическими параметрами, близкими к теоретическим.⁶¹

В оптимальных условиях граница раздела InP с собственным оксидом достаточно совершенна, и важно в процессе ее создания исключить (учитывая малую термическую и радиационную стойкость поверхности InP) возможность как общего структурного разупорядочения,^{106, 121} так и возникновение собственных дефектов решетки. Например, вакансии фосфора, возникающие при отжиге абсолютно чистой поверхности (100) InP в вакууме, приводят к значительному изменению ее свойств и, по мнению ряда авторов, ответственны за пиннинг E_F .¹²² Нельзя исключить также возможность образования на поверхности InP и других типов собственных дефектов, которые могут существовать в объеме InP при избытке одного из компонентов.^{123–125} Это наглядно показано авторами работы¹²⁷, которые получали оксид плазменным окислением в условиях возбуждения электронного циклотронного резонанса. Этот процесс ближе к термическому, чем к анодному окислению, хотя и происходит при комнатной температуре. Действительно, после создания в плазме оксидной пленки толщиной 9 нм, по данным РФЭС, на границе раздела InP–собственный оксид появляется значительное количество элементарного

фосфора. Этот эффект удалось исключить, установив между источником плазмы и поверхностью InP заслонку, что значительно снизило скорость роста оксидной пленки (более чем в 2 раза), но исключило прямую бомбардировку поверхности InP высокоэнергетическими ионами. На полученном таким образом оксиде толщиной 3 нм этим же методом выращивался слой SiO_2 толщиной 70 нм. Структуры с оксидом, выращенным в экранированной плазме, имеют очень малую плотность быстрых и медленных ПЭС.

3. Полупроводниковые твердые растворы

Достаточно удовлетворительные свойства границы раздела были получены уже в первых экспериментах по созданию МОП-структур на основе CdTe. Для него диаграмма фазовых равновесий также предсказывает равновесное окисление с образованием одного соединения (см. рис. 1, б). Были опробованы анодное,¹²⁸ термическое, химическое и плазменное окисление,¹²⁹ но лучшие параметры границы раздела и самого диэлектрика были получены для термического оксида. При этом свойства МОП-структур во многом зависят от исходной обработки поверхности полупроводника. Не случайно наилучшие параметры были получены после предварительного отжига CdTe в атмосфере водорода, который восстанавливает стехиометрию поверхности CdTe, нарушенную химическим полированием.

Несмотря на сложность химических реакций, происходящих при окислении $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, на его границе раздела с анодным оксидом присутствует только CdTeO_3 (см. рис. 6, а). Именно благодаря этому граница раздела до отжига обладает очень малой плотностью быстрых и медленных ПЭС, фактически сравнимой с плотностью на границе раздела Si-SiO_2 .^{24, 72} Показано²⁴, что поверхность (100)- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ может быть почти идеально согласована с поверхностью (011)- CdTeO_3 , имеющего кристаллическую решетку перовскита. Это минимизирует количество оборванных связей на границе раздела. Малую плотность быстрых и медленных ПЭС имеют также границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с анодными сульфидом⁸⁸ и фторидом⁸⁹. В первом случае это связано с тем, что граница раздела фактически представляет собой гетеропереход, образованный твердыми растворами $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, а во втором — с тем, что на границе раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –фторид реально всегда присутствует оксифторид кадмия (см. рис. 7, б), близкий по параметрам к CdTeO_3 .

Для границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный оксид характерна большая величина встроенного заряда, имеющего всегда положительный знак. Предполагается, что он обусловлен положительно заряженными вакансиями кислорода.⁷² Это хорошо согласуется с механизмом ионного переноса при росте анодного оксида, а также с данными по катодолуминесценции анодного оксида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.¹³⁰ Последние свидетельствуют о том, что центры излучательной рекомбинации связаны с дефицитом кислорода в TeO_2 или в более сложных соединениях на его основе. Существенным недостатком анодного оксида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ является его низкая термическая стабильность. Нагрев n -образцов при относительно низких температурах приводит к увеличению встроенного заряда, а образцов p -типа — к инверсии типа проводимости, причем толщина возникающего n -слоя в зависимости от температуры и времени отжига может достигать 40 мкм.^{74–76} Накапливающаяся у границы раздела в процессе анодного окисления ртуть при отжиге диффундирует в объем кристалла и аннигилирует с вакансиями ртути. Этим объясняется инверсия типа проводимости. Дополнительным источником ртути могут быть реакции, протекающие на границе раздела при отжиге.

Поверхность $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при естественном, анодном и плазменном окислении приобретает проводимость n -типа. В то же время проводимость поверхностей PbSe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ (см.¹³¹) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (см.¹³²) всегда носит p -характер. Сравнение диаграмм фазовых равновесий для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ и халькогенидов свинца и олова позволило предположить,¹³³ что именно преимущественное окисление халькогена в первом случае и металла во втором обуславливает противоположный тип поверхностной проводимости в этих материалах. Наличие свободных атомов халькогена или металла у границы раздела, появляющихся вследствие такого окисления, может оказывать решающее влияние на весь ансамбль дефектов в оксиде, ответственных за встроенный заряд. Об этом свидетельствуют данные по катодолуминесценции анодных оксидов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (см.¹³⁰) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (см.¹³⁴), показывающие различную природу центров излучательной рекомбинации. Кроме того, различия проявляются и в механизмах массопереноса при росте анодных оксидов на поверхности обоих материалов.^{69, 135} Вследствие избытка одного из компонентов на границе раздела, как и в случае As в GaAs, увеличивается концентрация собственных дефектов решетки. В халькогенидах ртути и свинца могут реализоваться различные точечные дефекты, электрическое поведение которых и влияние на процессы диффузии в полупроводнике окончательно пока не установлены.^{136–138} Однако можно ожидать, что их вклад в свойства границы раздела будет различным.

Эти же явления были обнаружены при изучении границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ –анодный оксид, на которой в соответствии с диаграммой фазовых равновесий (см. рис. 3, б) происходит выделение как металла, так и халькогена. Различия свойств границ раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ –анодный оксид и $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный оксид можно объяснить конкурирующим влиянием элементарного теллура, появляющегося в области границы раздела.¹³³ Во-первых, величина встроенного заряда в МОП-структурах на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ меньше, чем в аналогичных структурах на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.^{139–141} Во-вторых, слой с проводимостью n -типа у $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ возникает при более высоких температурах отжига, и его толщина в два раза меньше, чем у анодного оксида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, полученного в аналогичных условиях. Это свидетельствует о меньшем количестве ртути, выделяющейся у границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ –анодный оксид. Аналогичные изменения при отжиге наблюдаются и для системы $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ –анодный оксид.^{75, 142} Так как содержание цинка и марганца в исследованных твердых растворах мало по сравнению с содержанием ртути, выделение теллура по сравнению с ртутью незначительно, соответственно мал компенсирующий эффект.

Изменения свойств границы раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный сульфид (или фторид) более значительны, чем изменения свойств границы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –анодный оксид. Для них, в соответствии с диаграммами фазовых равновесий, вообще не должно происходить выделение ртути на границе раздела. Действительно, для анодного сульфида знак встроенного заряда меняется на противоположный,⁸⁸ а для фторида встроенный заряд хотя и остается положительным, но уменьшается на порядок по сравнению с анодным оксидом, и его величина в значительной мере регулируется условиями электрохимического процесса.⁸⁹ Наконец, при нагревании как сульфида, так и фторида $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ слой n -типа не возникает,^{75, 142} что свидетельствует об отсутствии выделения ртути на границе раздела $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ –собственный диэлектрик.

V. Современные тенденции в разработке диэлектриков для приборов, работающих на основе системы металл – диэлектрик – полупроводник, и защита поверхности сложных полупроводников

1. Арсенид галлия

При разработке технологии создания диэлектриков на основе GaAs необходимо исключить возможность как случайного окисления поверхности полупроводника, например при контакте с атмосферой между отдельными операциями, так и побочного окисления вследствие какого-либо вторичного процесса. При этом не должны возникать новые собственные дефекты типа антиструктурного дефекта As_{Ga} и вообще не должно быть структурного разупорядочения границы раздела, т.е. необходимо исключить все факторы, вызывающие появление ПЭС.

Теоретически идеальную границу раздела полупроводник – диэлектрик можно получить, выращивая на полупроводнике эпитаксиальные слои монокристаллического диэлектрика. Такими диэлектриками могут быть щелочноземельные фториды CaF_2 и SrF_2 . Эти материалы при испарении в сверхвысоком вакууме сублимируются не диссоциируя, так что с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии удастся получить стехиометрические монокристаллические слои. В работах^{144, 145} изучены МДП-структуры на основе систем GaAs– SrF_2 , GaAs– CaF_2 . Различия типов химических связей, а также постоянных решеток и коэффициентов термического расширения этих фторидов и полупроводников $A^{III}B^V$ обуславливают большую плотность ПЭС на границе раздела, хотя ее и удается уменьшить быстрым отжигом. Лучшие результаты получены с использованием эпитаксии кубического сульфида галлия.^{146, 147} С учетом того, что рассогласование параметров решеток обоих соединений небольшое, а сера сульфида галлия хорошо соответствует решетке GaAs (см. рис. 8), можно получить совершенную границу раздела с параметрами, свидетельствующими о перспективности практического использования таких структур.

Совершенную границу раздела можно также получить, используя полупроводники этой же группы $A^{III}B^V$, имеющие большую ширину запрещенной зоны (квазидиэлектрики). Периоды решеток этих полупроводников и GaAs должны согласовываться. Хорошая граница раздела с малой плотностью ПЭС и высокой стабильностью была получена для структуры GaAs– $Al_xGa_{1-x}As$ (см.¹⁴⁸), но разрыв зон при этом между диэлектриком и полупроводником слишком мал (всего 0.4 эВ), чтобы препятствовать переходу электронов из полупроводника в диэлектрик. Большой разрыв зон имеется в другой паре GaAs– $ZnSe$.²

Перспективными представляются двухслойные структуры, в которых первый слой, не обладающий достаточной химической стабильностью, прежде всего по отношению к атмосферному кислороду, формирует границу раздела с необходимыми электрическими параметрами, а второй слой выполняет защитные функции.² По мнению авторов работы², близкие к идеальным параметры границы раздела с GaAs обеспечивает монослой сурьмы, создающий упорядоченную структуру поверхности (110)-GaAs, в которой отсутствуют обрванные связи. Основной проблемой при этом становится создание второго слоя: его нужно создать, не нарушив свойства границы раздела GaAs–Sb. Это достигается напылением CaF_2 . Во всяком случае поверхность GaAs, пассивированная серой, остается стабильной после нанесения CaF_2 даже при отжиге до 410°C.¹⁴⁹

В качестве промежуточного слоя могут использоваться также аморфные или кристаллические слои германия или кремния. В последнее время интенсивно исследуются структуры GaAs–Si– SiO_2 , GaAs–Si– Si_3N_4 и GaAs–Si–AlN.¹⁵⁰

Наилучшие результаты были получены для GaAs–Si– Si_3N_4 при выращивании слоя кремния в присутствии атомарного водорода. Параметры таких МДП-структур приближаются к параметрам системы Si– SiO_2 . Это позволяет надеяться, что, используя именно эту технологию, можно будет, наконец, создать МДП-приборы на основе GaAs.

2. Фосфид индия

Параметры границы раздела InP–оксид существенно выше, чем границы GaAs–оксид. Считается,¹⁵⁰ что дальнейшее улучшение характеристик может быть достигнуто только с использованием технологии, исключающей какое-либо окисление. Поэтому многие из описанных выше методов используются и для InP. Это и эпитаксия щелочноземельных фторидов CaF_2 (см.¹⁵¹), $Ba_{1-x}Sr_xF_2$ (см.¹⁵²) и квазидиэлектриков $In_xAl_{1-x}As$ (см.¹⁴⁴). Интересные результаты получены для InP (как и для GaAs) при осаждении монослоя сурьмы.¹²² Однако говорить о приборах на основе InP пока еще рано.

Более обнадеживающие результаты получены при осаждении нитридов фосфора¹⁵³ или бора¹⁵⁴, при этом, однако, важно вести процесс в мягких условиях, исключающих нарушение стехиометрии поверхности InP.

Вместе с тем вид диаграммы фазовых равновесий для системы InP–O позволяет предполагать, что для улучшения параметров МДП-приборов на основе InP вовсе нет необходимости отказываться от окисления, но следует оптимизировать процесс так, чтобы выращивать на поверхности InP термодинамически стабильную фосфатную фазу. В пользу этого свидетельствует продолжающаяся разработка разных методов создания оксидных пленок — путем анодного,⁵⁶ плазменного,^{61, 155} фотохимического,¹⁵⁶ термического⁵¹ окисления и путем термического испарения P_2O_5 (см.¹⁵⁷).

3. Полупроводниковые твердые растворы

Собственные диэлектрики достаточно широко используются для пассивации поверхности приборов на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ в качестве слоя, формирующего границу раздела с полупроводником. Анодный оксид в комбинации с термически напыленным ZnS применяется в фоторезисторах,^{158, 159} а анодный сульфид в той же комбинации — в фотодиодах.^{6, 160} Их основным недостатком является низкая термостабильность. Некоторое улучшение дает замена анодного оксида анодным фторидом.⁶

Считается, что радикальное улучшение свойств границы раздела $Hg_{1-x}Cd_xTe$ –собственный диэлектрик и ее термостабильности даст использование в качестве квазидиэлектрика широкозонных полупроводников той же группы — $CdTe$ и $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (см.^{159–162}), а для $Hg_{1-x}Mn_xTe$ — использование $Cd_{1-x}Mn_xTe$.¹⁶³ Эти материалы имеют значительно большую E_g по сравнению с защищаемым полупроводником, что делает применение квазидиэлектриков в этом случае значительно более эффективным, чем для полупроводников $A^{III}B^V$. Хорошее соответствие кристаллических решеток позволяет, используя различные методы эпитаксии, получать почти идеальную границу раздела таких полупроводников с $Hg_{1-x}Cd_xTe$.

Представляют интерес и электрохимические методы создания $CdTe$ (см.^{164, 165}) на поверхности $Hg_{1-x}Cd_xTe$. С их помощью нельзя получить монокристаллическую границу раздела из-за низкой температуры процесса, однако можно объединить в одной технологической операции прецизионную химическую очистку поверхности $Hg_{1-x}Cd_xTe$ и осаждение $CdTe$. Интересные результаты получены при электрохимической реконструкции поверхностного слоя $Hg_{1-x}Cd_xTe$ в $ZnTe$, на который в дальнейшем газовой эпитаксией осаждался слой ZnS .¹⁶⁶

В заключение следует отметить, что нельзя считать полностью исчерпанными возможности создания на

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ качественной границы раздела с помощью таких классических диэлектриков, как Al_2O_3 (см.¹⁶⁷), SiO_2 (см.¹⁶⁸) и их комбинаций.¹⁶⁹ Так, для твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ наилучшие параметры границы раздела были получены именно с помощью SiO_2 .¹⁴⁰ Впрочем, даже оксидирование, несмотря на указанные выше недостатки, нашло применение при создании лазеров на квантоворазмерных структурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ ^{170,171}, благодаря прекрасным оптическим характеристикам оксидов.

* * *

Сопоставление всего комплекса экспериментальных данных по исследованию границ раздела сложный полупроводник – собственный диэлектрик с соответствующими диаграммами фазовых равновесий показывает, что в ряде случаев существует прямая связь между такими особенностями диаграммы, как выделение металла или неметалла и возникающими при этом собственными дефектами решетки, и электрофизическими параметрами границы раздела.

Все это свидетельствует о том, что идеи, заложенные в модели собственных дефектов^{101,104} для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, вполне применимы и для анализа границ раздела полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Литература

- В.С.Вавилов, В.Ф.Киселев, Б.Н.Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности*. Наука, Москва, 1990
- A.M.Green, W.E.Spicer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1061 (1993)
- R.Pretorius, T.K.Marais, C.C.Theron. *Mater. Sci. Eng. Rep.*, **10**, 1 (1993)
- G.P.Schwartz. *Thin Solid Films*, **103**, 3 (1983)
- T.P.Smirnova, A.N.Golubenko, N.F.Zakharchuk, V.I.Belyi, G.A.Kokovin, N.A.Valisheva. *Thin Solid Films*, **76**, 11 (1981)
- Y.Nemirovsky, G.Bahir. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 450 (1989)
- C.R.Helms. In *Proc. 4th Int. Symp. Silicon Mater. Sci. and Technol.* Pennington, 1981. P.455
- В.Г.Литовченко. *Основы физики полупроводниковых слоистых систем*. Наукова думка, Киев, 1980
- А.П.Барaban, В.В.Булавинов, С.П.Коноров. *Электроника слоев SiO_2 на кремнии*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1988
- И.Я.Миттова, В.Р.Пшестанчик. *Успехи химии*, **60**, 1898 (1991)
- D.R.Rhiger, R.E.Kvaas. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1712 (1983)
- Ю.В.Медведев, Н.Н.Берченко, Ю.П.Костиков, А.В.Матвеев, А.О.Олеск. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **23**, 108 (1987)
- Ю.В.Медведев, Н.Н.Берченко. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1940 (1993)
- I.Barin, O.Knacke, O.Kubashewski. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer, Berlin, 1977
- Ю.В.Медведев, Н.Н.Берченко. *Журн. неорг. химии*, **39**, 846 (1994)
- А.И.Евстигнеев, Ю.П.Костиков, К.Р.Курбанов, М.В.Пашковский, Б.М.Репчак. *Электронная техника. Материалы*, (1/174), 78 (1983)
- G.Brandt, R.Moritz. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 49 (1985)
- M.Seelmann-Eggebert, G.Carey, V.Krishnamurthy, C.R.Helms. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1297 (1992)
- G.P.Schwartz, J.E.Griffiths, G.J.Gualtieri. *Thin Solid Films*, **94**, 213 (1982)
- Ю.В.Медведев. *Поверхность*, (8), 151 (1987)
- Ю.В.Медведев, Н.Н.Берченко. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 2080 (1990)
- M.Gendry, J.Durand, J.M.Villeneuve, L.Cot. *Thin Solid Films*, **139**, 53 (1986)
- Yu.V.Medvedev. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1917 (1994)
- C.R.Helms. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1178 (1990)
- Н.Н.Берченко, Н.Р.Ангина. *Методы электронной и ионной спектроскопии для исследования поверхности и границ раздела в полупроводниковой электронике. Зарубежная электронная техника*, вып. 9, 10 (1986)
- G.Hollinger, E.Bergignat, J.Joseph, Y.Robach. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 2082 (1985)
- H.J.Yoon, M.H.Choi, J.S.Park. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3229 (1992)
- Б.А.Нестеренко, О.В.Снитко. *Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников*. Наукова думка, Киев, 1983
- C.Y.Su, I.Lindau, P.R.Skeath, P.W.Chye, W.E.Spicer. *Phys. Rev. B*, **25**, 4045 (1982)
- H.U.Baier, L.Koenders, W.Mönch. *Surf. Sci.*, **184**, 345 (1987)
- G.Hollinger, G.Hughes, F.J.Himpel, J.L.Jordan, J.F.Morar, F.Houzay. *Surf. Sci.*, **168**, 617 (1986)
- W.Mönch. *Surf. Sci.*, **168**, 577 (1986)
- K.A.Bertness, J.J.Yeh, J.J.Friedman. *Phys. Rev. B*, **38**, 5406 (1988)
- G.Hughes, R.Ludeke. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 1109 (1986)
- P.W.Chye, C.Y.Su, I.Lindau, C.M.Garner, P.Pianetta, W.E.Spicer. *Surf. Sci.*, **88**, 439 (1979)
- V.M.Bermudez, V.H.Ritz. *Phys. Rev. B*, **26**, 3297 (1982)
- T.Ishikawa, H.Ikoma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3981 (1992)
- N.Shibata, H.Ikoma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3976 (1992)
- C.W.Wilmsen. *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 279 (1981)
- Т.П.Смирнова, Н.Ф.Захарчук, В.И.Белый. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 492 (1990)
- T.Sands, J.Washburn, R.Gronsky. *Mater. Letters*, **3**, 247 (1985)
- Т.П.Смирнова, В.И.Белый, Н.Ф.Захарчук. *Поверхность*, (2), 94 (1984)
- В.Г.Алешин, В.В.Немошкaленко, Е.М.Семашко, А.И.Сенкевич. *Поверхность*, (2), 111 (1985)
- A.K.Petford-Long, D.J.Smith. *J. Electron. Microsc.*, **35**, 1355 (1986)
- W.H.Makky, F.Cabrera, K.M.Geib, C.W.Wilmsen. *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 417 (1982)
- В.П.Пархутик, В.А.Лабунов. *Плазменное анодирование*. Наука и техника, Минск, 1990
- Y.Mizokawa, O.Komoda, H.Iwasaki, S.Nakamura. *Oyo butsuri*, **51**, 831 (1982)
- J.B.Theeten, R.P.Chang, D.E.Aspnes, T.E.Adams. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 481 (1978)
- R.P.Chang. *Thin Solid Films*, **56**, 89 (1979)
- E.Bergignat, G.Hollinger, J.Robach. *Surf. Sci.*, **189/190**, 353 (1987)
- И.Я.Миттова, Г.В.Борзакова, В.А.Терехов, О.Н.Миттов, В.Р.Пшестанчик, В.М.Кашкаров. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 2047 (1991)
- M.Yamaguchi, K.Ando. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5007 (1980)
- C.W.Wilmsen, K.M.Geib, R.Gann, J.Costello, G.Hryckowian, R.J.Zeto. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 1103 (1985)
- G.Hollinger, J.Joseph, Y.Robach, E.Bergignat, B.Commere, P.Victorovich. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 2082 (1985)
- G.Hollinger, J.Joseph, Y.Robach, E.Bergignat, B.Commere. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 1108 (1987)
- Y.Robach, M.P.Besland, J.Joseph, G.Hollinger, P.Victorovich, P.Ferret, M.Pitaval, A.Falcon, G.Post. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2981 (1992)
- H.Hasegawa, H.L.Hartnagel. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 173 (1976)
- M.Salvi, P.N.Eavennec, H.L.Haridon, G.P.Pelous. *Thin Solid Films*, **87**, 13 (1982)
- M.P.Besland, Y.Robach, J.Joseph. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 104 (1993)
- S.J.Sferko, G.Allan, J.Lefebvre, M.Lannou, E.Bergignat, G.Hollinger. *Phys. Rev. B*, **42**, 11232 (1990)
- Е.Д.Белякова, А.Д.Габараева, А.Т.Гореленок, Р.В.Каржавин, В.М.Микушин, С.Е.Сысоев, Н.М.Шмидт. *Поверхность*, (7), 88 (1992)
- G.P.Schwartz, F.A.Thiel, G.J.Gualtieri. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**, 1252 (1984)
- M.Bettini, H.J.Richter. *Surf. Sci.*, **80**, 334 (1979)
- J.A.Silberman, D.Laser, I.Lindau, W.E.Spicer, J.A.Wilson. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 222 (1985)
- A.-B.Chen, A.Sher, W.E.Spicer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1674 (1983)
- F.Wang, A.Schwartzman, A.L.Fahrenbruch, R.Sinclair, R.B.Bube, C.M.Stahle. *J. Appl. Phys.*, **62**, 1469 (1987)
- U.Solzbach, H.J.Richter. *Surf. Sci.*, **97**, 191 (1980)
- Пат. США N 3997018 (1976)

69. Г.В.Бекетов, В.Ф.Библик, Е.А.Сальков. В кн. *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы. Материалы VII Всесоюзного симпозиума. Т.1.* Львов, 1986. С. 12
70. R.L.Strong. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 2003 (1987)
71. C.M.Stahle, C.R.Helms, A.Simmons. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 1092 (1987)
72. C.M.Stahle, C.R.Helms, H.F.Schaaake, R.L.Strong, A.Simmons, J.V.Pallix, C.H.Becker. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 474 (1989)
73. C.M.Stahle, C.R.Helms, H.F.Schaaake, R.L.Strong, A.Simmons, J.V.Pallix, C.H.Becker. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 477 (1989)
74. Пат. 1600599 Великобритания (1981)
75. P.Brogowski, J.Piotrowski. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 530 (1990)
76. Н.Х.Талипов, В.П.Попов, В.Г.Ремесник, З.А.Налькина. *Физика и техника полупроводников*, **26**, 310 (1992)
77. Y.Nemirovsky, R.Goshen, I.Kidron. *J. Appl. Phys.*, **53**, 4888 (1982)
78. G.H.Winton, K.Prasad, L.Faraone, M.A.C.Hotchkis. *J. Electron. Mater.*, **22**, 365 (1993)
79. О.Ф.Афонин, Н.Н.Берченко, А.И.Винникова, А.В.Матвеев, Ю.В.Медведев, Д.А.Саксеев. *Письма в ЖТФ*, **18** (7), 45 (1992)
80. Н.Н.Берченко, А.И.Винникова, А.В.Матвеев, Ю.В.Медведев, Д.А.Саксеев. *Поверхность*, (10), 92 (1988)
81. В.П.Пархутин, Ю.Е.Макушок, С.Ю.Борисов, Н.Н.Берченко, А.И.Винникова, А.В.Ермаков, Д.А.Саксеев. В кн: *Физика и химия поверхности и грани раздела узкощелевых полупроводников. Тез. докл. респ. конф.* Львов, 1990. С. 72
82. Т.А.Гришина, Н.Н.Берченко, Г.Д.Годердзишвили, И.А.Драбкин, А.В.Матвеев, Т.Д.Мхеидзе, Д.А.Саксеев, Е.А.Третьякова. *Журн. тех. физики*, **57**, 2355 (1987)
83. Н.Н.Берченко, Т.А.Гришина, И.А.Драбкин, Ю.П.Костиков, А.В.Матвеев, Д.А.Саксеев, Е.А.Третьякова. *Письма в ЖТФ*, **14**, 1071 (1988)
84. Ю.А.Алещенко, Н.Н.Берченко, А.И.Винникова, Л.К.Водопьянов, Ю.В.Медведев, Д.А.Саксеев, С.В.Фадеев. В кн. *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума. Т. 2.* Львов, 1991. С. 200
85. E.E. DeKlutzenaar. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 480 (1983)
86. А.Г.Акимов. *Поверхность*, (10), 5 (1984)
87. Ю.А.Алещенко, Н.Н.Берченко, А.И.Винникова, Л.К.Водопьянов, А.В.Матвеев, Ю.В.Медведев, Е.А.Третьякова. *Письма в ЖТФ*, **15** (3), 17 (1989)
88. Y.Nemirovsky, L.Burstein. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 443 (1984)
89. E.Weiss, N.Mainzer. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 2765 (1988)
90. R.L.Strong, J.D.Luttmer, D.D.Little, T.H.Teherani, C.R.Helms. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 3207 (1987)
91. Z.Ma, R.Li. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2417 (1990)
92. E.Weiss, C.R.Helms. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 993 (1991)
93. I.Esquivias, D.Brink, M. Dal Colle, J.Baars, M.Bruder. *Mater. Sci. Eng. B*, **9**, 207 (1991)
94. E.Weiss, C.R.Helms. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 2235 (1991)
95. S.Jin, W.M.Lau. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 209 (1989)
96. W.M.Lau. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2161 (1988)
97. W.M.Lau, J.-W.He, P.R.Norton. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 772 (1989)
98. H.C.Gatos, J.Lagowski, T.E.Kazior. *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **22**, 11 (1983)
99. H.H.Wieder, C.M.Wilmsen. *Thin Solid Films*, **56**, 5 (1979)
100. W.E.Spicer, A.M.Green. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 1347 (1993)
101. W.E.Spicer, I.Lindau, P.R.Skeath, C.Y.Su, P.W.Chye. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 420 (1980)
102. G.A.Baraff. *Acta Phys. Pol. A*, **82**, 664 (1992)
103. O.Oda, H.Yamamoto, M.Seiwa, G.Kano, T.Inoue, M.Mori, H.Shimakura, M.Oyake. *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, A2115 (1992)
104. W.E.Spicer, Z.Liliental-Weber, E.Weber, N.Newman, T.Kendelewicz, R.Cao, C.McCants, P.Mahowski, K.Miyano, I.Lindau. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1245 (1988)
105. J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 465 (1984)
106. H.Hasegawa, H.Ohno. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 1130 (1986)
107. I.Ohbu, M.Takahama, H.Mizuta. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3279 (1993)
108. A.C.Warren, J.M.Woodall, P.D.Kirchner, Y.Yin, F.Pollak, M.R.Melloch, N.Otsuka, K.Mahalingam. *Phys. Rev. B*, **46**, 4617 (1992)
109. A.C.Warren, J.M.Woodall, J.L.Freeouf, D.Grischkowski, D.T.McInturff, M.R.Melloch, N.Otsuka. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1331 (1990)
110. R.P.Leon, E.R.Weber. *Acta Phys. Pol. A*, **82**, 664 (1992)
111. N.A.Ives, G.W.Stupian, M.S.Leung. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 256 (1987)
112. C.J.Sandroff, R.N.Nottenburg, J.-C.Bischoff, R.Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987)
113. E.Yablonovitch, C.J.Sandroff, R.Bhat, T.Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 439 (1987)
114. E.Yablonovich, B.J.Scromme, R.Bhat, J.P.Harison, T.J.Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 555 (1989)
115. A.Callegari, P.D.Hoh, D.A.Buchanan, D.Lacey. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 332 (1989)
116. M.Taniguchi, T.Murakawa, Y.Kajitani. *Appl. Surf. Sci.*, **56/58B**, 827 (1992)
117. H.Ricard, K.Aizawa, H.Ishiwara. *Appl. Surf. Sci.*, **56/58B**, 888 (1992)
118. I.Jimenez, F.J.Palomares, J.Avila, M.T.Cuberes, F.Soria, J.L.Sacedon, K.Horn. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1028 (1993)
119. K.Yamasaki, T.Sugano. *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 959 (1980)
120. J.F.Wager, K.M.Geib, C.W.Wilmsen, L.L.Kazmerski. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 278 (1983)
121. Б.И.Бедный, Н.В.Байдус, И.А.Карпович, М.В.Лаганина, И.И.Цыпленков, Р.Н.Шукин. *Поверхность*, (12), 47 (1991)
122. M.Yamada, A.W.Wahi, T.Kendelewicz, W.E.Spicer. *Phys. Rev. B*, **45**, 3600 (1992)
123. R.E.Allen, T.J.Humphreys, J.D.Dow, O.F.Sankey. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**, 449 (1984)
124. R.W.Jansen. *Phys. Rev. B*, **41**, 7666 (1990)
125. Г.В.Семенова, Т.П.Сушкова, Е.Г.Гончаров, Н.А.Хорошилова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 887 (1993)
126. В.П.Каменушкин, В.А.Юрьев. *Физика и техника полупроводников*, **25**, 798 (1991)
127. Y.Z.Hu, M.Li, Y.Wang, E.A.Irene, M.Rowe, H.C.Casey. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1113 (1993)
128. R.T.Talasek, A.J.Syllaios. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 887 (1985)
129. T.L.Chu, S.S.Chu, S.T.Ang. *J. Appl. Phys.*, **58**, 3206 (1985)
130. Н.Н.Берченко, А.В.Войцеховский, Н.Ю.Ижнина, И.И.Ижнин, О.Г.Ланская, Е.П.Лиленко, В.П.Савчин. *Поверхность*, (5), 107 (1991)
131. J.D.Jensen, R.B.Schoolar. *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 920 (1976)
132. A.Rogalski. *Thin Solid Films*, **74**, 59 (1980)
133. Н.Н.Берченко, Ю.В.Медведев, Д.А.Саксеев. *Письма в ЖТФ*, **18** (20), 68 (1992)
134. Н.Н.Берченко, М.М.Батенчук, А.И.Винникова, И.И.Ижнин, В.П.Савчин. *Журн. тех. физики*, **63**, 183 (1994)
135. Н.Н.Берченко, А.И.Винникова, А.П.Коварский, А.В.Матвеев, Ю.В.Медведев, Н.Л.Чернух. *Электрохимия*, **27**, 1207 (1991)
136. Д.М.Заячук, В.А.Шендеровский. *Укр. физ. журн.*, **36**, 1692 (1991)
137. M.A.Berding, M.Van Schildegaarde, A.Sher. *J. Electron. Mater.*, **22**, 1005 (1993)
138. C.L.Littler, E.Maldonado, X.N.Song, Z.Yu, J.L.Elkind, D.G.Seiler, J.R.Lowney. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1466 (1992)
139. I.Esquivias, J.Baars, D.Brink, D.Eger. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, S71 (1993)
140. K.H.Khelladi, D.Lemoine, S.Rolland, R.Granger, R.Triboulet. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 56 (1993)
141. A.Sher, A.-B.Chen, W.E.Spicer, C.K.Shin. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 105 (1985)
142. О.Г.Ланская, В.И.Каленик, Е.П.Лиленко, О.А.Якубцов, И.Н.Горбатько, А.В.Войцеховский. *Поверхность*, (8), 101 (1991)
143. S.E.Schacham, E.Finkman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1171 (1990)
144. H.H.Wieder. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 1331 (1993)
145. S.Sinharoy, R.A.Hoffman, R.F.C.Farrow, J.D.Warner, K.Basin. In *Proc. Symp. Dielectric Films on Compound Semiconductors. V.* 86-3, Electrochemical Society, Pennington, 1985. P. 313
146. A.N.MacInnes, M.B.Power, A.R.Barron, P.P.Jenkins, A.F.Hepp. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 711 (1993)
147. M.Tabib-Azar, S.Kang, A.N.MacInnes, M.B.Power, A.R.Barron, P.P.Jenkins, A.F.Hepp. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 625 (1993)
148. P.M.Solomon, T.W.Hickmott, H.Morkoç, R.Fisher. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 82 (1983)
149. M.Sugiyama, S.Maeyama, M.Oshima, H.Oigawa, Y.Nannichi, H.Hashizume. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3247 (1992)

150. D.S.L.Mui, Z.Wang, H.Morkoč. *Thin Solid Films*, **231**, 107 (1993)
151. W.Weiss, R.Hornstein, D.Schmeisser, W.Gopel. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 715 (1990)
152. T.K.Paul, D.N.Bose. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3744 (1990)
153. A.Astino, A.Foucaran, G.Bastide, M.Rouzeyre, J.L.Leclercq, J.Durand. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2584 (1991)
154. A.Bath, P.J. Van Der Put, J.G.M.Becht, J.Schoonman, B.Lepley. *J. Appl. Phys.*, **70**, 4366 (1991)
155. H.Lim, J.A.Baglio, N. DeCola, H.L.Park, J.I.Lee, K.N.Kang. *J. Appl. Phys.*, **69**, 7918 (1991)
156. M.P.Besland, P.Louis, Y.Robach, J.Joseph, G.Hollinger, D.Galled, P.Victorovich. *Appl. Surf. Sci.*, **56/58B**, 846 (1992)
157. K.Hattori, Y.Torii. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3130 (1991)
158. А.В.Войцеховский, В.Н.Давыдов. *Фотоэлектрические МДП-структуры из узкозонных полупроводников*. Радио и связь, Томск, 1990
159. W.E.Tennant, C.A.Cockrum, J.B.Gilpin, M.A.Kinch, M.B.Reine, R.P.Ruth. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1359 (1992)
160. Y.Nemirovsky, A.Unikovskiy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1602 (1992)
161. G.Sarusi, G.Cinader, A.Zemel, D.Eger, Y.Shapira. *J. Appl. Phys.*, **71**, 5070 (1992)
162. P.H.Zimmermann, M.B.Reine, K.Spignese, K.Maschhoff, J.Schirripa. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1182 (1990)
163. P.Becla, S.Motakef, T.Koehler. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1599 (1992)
164. S.Menezes, W.L.McLevige, E.R.Blazewski, W.E.Tennant, J.P.Ziegler. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1874 (1991)
165. J.M.Fisher, L.E.A.Berlouis, B.N.Rospendowski, P.J.Hall, M.G.Astles. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1459 (1993)
166. C.Wei, K.Rajeshwar, J.D.Luttmer. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 829 (1993)
167. А.Ю.Никифоров, Е.В.Шиманская, М.С.Никитин, А.И.Дирочка. В кн. *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума. Т.1.* Львов, 1991. С.153
168. И.В.Ключко, Е.Г.Петрова, В.П.Пономаренко, В.И.Стафеев. В кн. *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума. Т.2.* С. 39
169. И.В.Шиманский, В.П.Пономаренко, В.И.Стафеев. В кн. *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума. Т.2.* С. 44
170. F.A.Kish, S.J.Caracci, S.A.Maranowski, N.Holonyak, Jr., S.C.Smith, R.D.Burnham. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1582 (1992)
171. R.S.Burton, T.E.Schlesinger, D.J.Holmgren, S.C.Smith, R.D.Burnham. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1776 (1992)

CHEMISTRY OF COMPOUND SEMICONDUCTOR – NATIVE DIELECTRIC INTERFACE

N.N.Berchenko, Yu.V.Medvedev

State University «L'vovskaya Politehnika»

12 Ul. Mira, 290646 L'vov, Ukraine, fax: +7(0322)74–4300

Institute of Applied Physics, I.Franko, L'vov State University

49 Ul. Pushkina, 290044 L'vov, Ukraine, fax: +7(0322)72–2801

Processes leading to the growth of native dielectrics (oxides, sulfides, fluorides) on the surfaces of $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, and $A^{IV}B^{VI}$ semiconductors and solid solutions have been analysed by classic thermodynamics. Predicted by the phase equilibrium diagrams phase compositions of the dielectric layers have been compared with the results of experimental studies of the semiconductor – dielectric interface. The relation has been shown to exist between the peculiarities of the phase equilibrium diagram (in particular, segregation of metal or nonmetal at the interface), the type of native defect of crystal lattice and electrical properties of the interface. Possible ways of creation of a perfect interface between a compound semiconductor and its native dielectric have been considered.

Bibliography — 171 references.

Received 6th June 1993