

Пленки оксида галлия, полученные методом термического напыления

© В.М. Калыгина[¶], А.Н. Зарубин, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов,
А.В. Тяжев, С.Ю. Цупий, Т.М. Яскевич^{¶¶}

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия

(Получена 23 июля 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Изучены вольт-амперные, вольт-фарадные и вольт-сименные характеристики структур металл– Ga_xO_y –GaAs–металл. Пленки оксида галлия толщиной 150–170 нм получали термическим напылением порошка Ga_2O_3 на подложки электронного GaAs с концентрацией доноров $N_d = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. После обработки пленок Ga_xO_y в кислородной плазме снижаются прямые и обратные токи; $C-U$ и $G-U$ зависимости сдвигаются в область более высоких положительных напряжений. Уровень Ферми на границе раздела диэлектрик–полупроводник исследованных структур откреплен. Показано, что на границе Ga_xO_y –GaAs плотность состояний $N_t = (2-6) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

1. Введение

В настоящее время пленки оксида галлия широко используются в различных оптоэлектронных устройствах как в качестве активных элементов (различного рода излучатели), так и для создания прозрачных проводящих электродов. В зависимости от условий получения пленки Ga_2O_3 могут быть изоляторами или полупроводниками. Пленки, выращенные в окислительной атмосфере, как правило, обнаруживают диэлектрические свойства.

В последние годы разработаны новые способы получения пленок Ga_2O_3 и методы управления их электрическими характеристиками, что стимулировало исследование свойств границ раздела GaAs– Ga_2O_3 , GaP– Ga_2O_3 , GaN– Ga_2O_3 [1–9]. В данной работе представлены результаты исследований структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), в которых пленки диэлектрика получали методом термического испарения порошка Ga_2O_3 .

2. Методика получения образцов

Пленки оксида галлия наносили на пластины электронного GaAs с концентрацией доноров $N_d = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Перед нанесением пленки диэлектрика пластины GaAs проходили стандартную химическую обработку, в процессе которой происходит удаление различных загрязнений и собственных окислов. После химической обработки на пластины арсенида галлия термическим методом напыляли пленку оксида галлия толщиной 150–170 нм. В качестве исходного материала использовали порошок Ga_2O_3 . Толщина пленки диэлектрика регулировалась временем испарения, количеством испаряемого вещества и расстоянием между испарителем и подложкой. После изготовления пленки оксида галлия не подвергали отжигу при высокой температуре.

Так как электрические характеристики пленок оксида галлия зависят от технологии получения и определяются последующими обработками [3,10–11], то в связи с этим в данной работе изучено влияние воздействия кислородной плазмы на вольт-амперные (ВАХ), вольт-фарадные (ВФХ) и вольт-сименные характеристики (ВСХ) структур металл– Ga_xO_y – n -GaAs.

Подложку с нанесенной оксидной пленкой делили на две части, одну из них подвергали воздействию кислородной плазмы в течение 20 мин при температуре 90°C. Оставшуюся часть подложки с пленкой Ga_xO_y обработке в плазме не подвергали. Изготовление образцов завершалось напылением металлических V/Ni электродов толщиной 150 нм (30/120 соответственно): верхнего управляющего электрода через маски с площадью $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ на пленку Ga_xO_y и нижнего электрода в виде сплошной металлической пленки к GaAs.

3. Методика эксперимента

Анализ поверхности пленок оксида галлия проводился с помощью атомного силового микроскопа „Solver HV“. Обработка полученных с АСМ микрофотографий осуществлялась с помощью программы „Nova“.

Измерение вольт-фарадных и вольт-сименных характеристик на частоте 10⁶ Гц проводили с помощью измерителя E7-12, который при использовании специально разработанных программы и устройства позволял в автоматическом режиме одновременно измерять емкости и активной проводимости от напряжения на образце. Для измерений частотных зависимостей ВФХ и ВСХ использовали измеритель эмитанса E7-20.

Прямые и обратные вольт-амперные характеристики измеряли с помощью автоматизированного комплекса, позволяющего записывать как зависимости тока от напряжения, так и временные зависимости изменений токов при внешних воздействиях.

[¶] E-mail: kalygina@ngs.ru

^{¶¶} E-mail: tamarik@sibmail.com

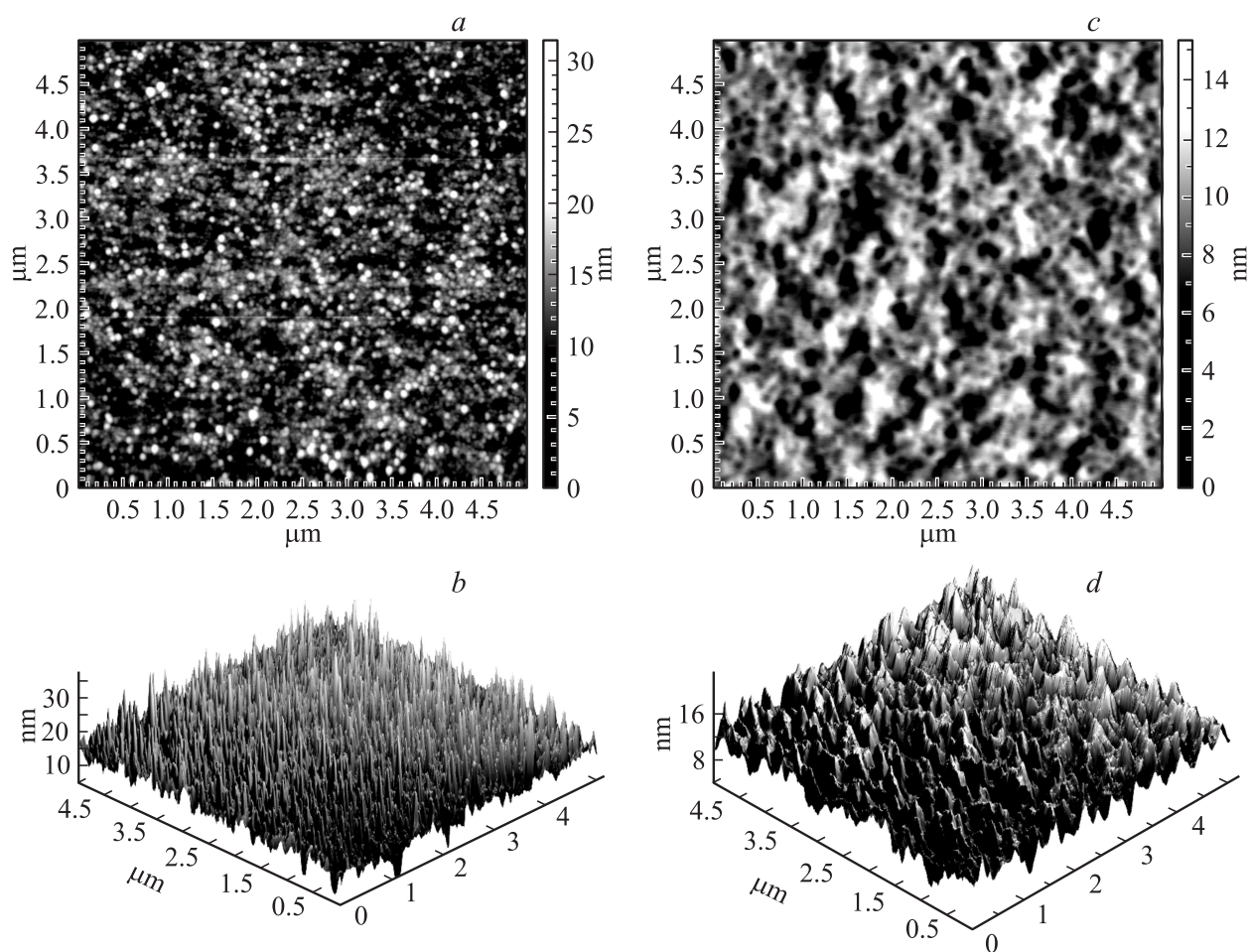


Рис. 1. Изображения морфологии поверхности пленки Ga_xO_y без обработки (*a, b*) и после обработки в кислородной плазме в течение 20 мин, 90°C (*c, d*). (*a, c*) — двухмерные изображения; (*b, d*) — трехмерные изображения.

4. Результаты эксперимента

4.1. Результаты анализа поверхности пленки Ga_xO_y , полученные с помощью АСМ

Микрофотографии поверхности Ga_xO_y , напыленной на подложку GaAs, приведены на рис. 1. Диаметр зерен на поверхности пленки без обработки в кислородной плазме в среднем равен 100 нм (рис. 1, *a*), шероховатость пленки составляет 40 нм (рис. 1, *b*). Обработка в кислородной плазме приводит к слиянию отдельных зерен, границы вновь образованных структурных единиц оказываются размытыми (рис. 1, *c*); шероховатость пленки снижается более чем в 3 раза и оказывается в среднем равной 12 нм (рис. 1, *d*).

Далее будет показана связь модификации поверхности Ga_xO_y при воздействии кислородной плазмы с изменением электрических характеристик структур металл–диэлектрик–*n*-GaAs, содержащих пленку оксида галлия.

4.2. Вольт-амперные характеристики МДП структур

Статические вольт-амперные характеристики несимметричны относительно полярности напряжения. При положительном потенциале на управляющем электроде пленки оксида галлия, полученные термическим испарением, в отличие от анодных пленок, не подвергнутых высокотемпературной обработке (900°C , 30 мин в потоке Ar) [11], обладают высокой проводимостью, что следует из данных рис. 2 (кривые 1–3). Резкий рост тока образцов наблюдается при $U \leq 0.5$ В. Обратные токи возрастают с повышением напряжения примерно по линейному закону (рис. 3).

После обработки пленок оксида галлия в кислородной плазме прямые и обратные токи МДП структур снижаются (рис. 2 и 3). Наибольший эффект наблюдается для прямых ВАХ (рис. 2, кривые 4–6). Напряжение, соответствующее резкому росту прямого тока, увеличивается до 2 В.

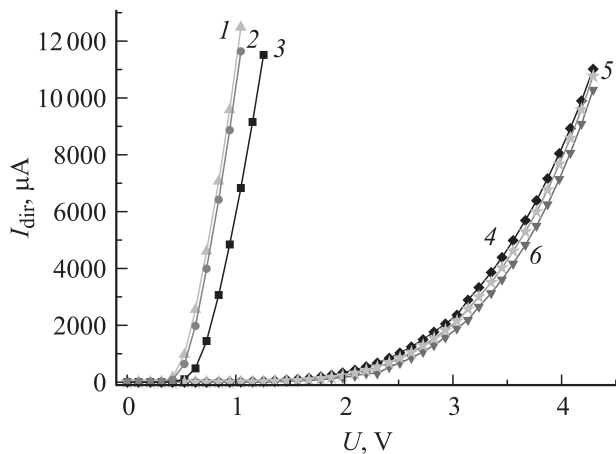


Рис. 2. Прямые вольт-амперные характеристики МДП структур с пленками Ga_xO_y без обработки в кислородной плазме (1–3) и подвергнутых воздействию кислородной плазмы в течение 20 мин, 90°C (4–6).

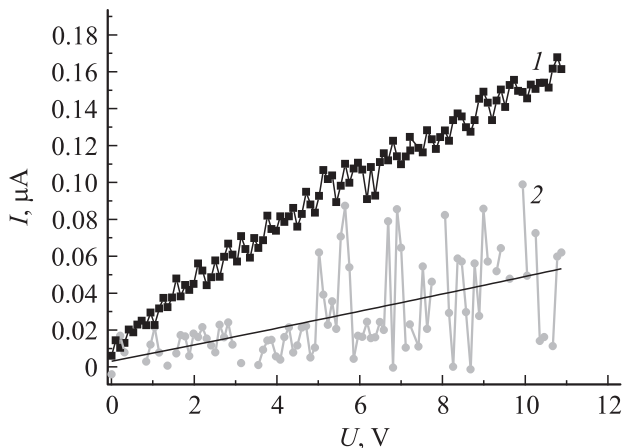


Рис. 3. Обратные токи МДП структур с пленкой Ga_xO_y без обработки в кислородной плазме (1) и подвергнутой воздействию кислородной плазмы в течение 20 мин (2).

4.3. Вольт-фарадные и вольт-сименные характеристики МДП структур

При положительных напряжениях на управляющем электроде 0.4–0.5 В и частоте 1000 кГц на кривых зависимости C от U для структур с термически нанесенной Ga_xO_y имеется пик емкости (C_p) (рис. 4, кривые 1, 2). Для большинства образцов $C_p = 380\text{--}420$ пФ. С повышением напряжения до 7–8 В емкость МДП структур возрастает и стремится к насыщению при $U \geq 15\text{--}16$ В. В интервале отрицательных напряжений емкость снижается с повышением абсолютной величины напряжения на полевом электроде, и зависимость C от U описывается выражением, характерным для слоя Шоттки [12].

Воздействие на пленку Ga_xO_y кислородной плазмы вызывает изменение ВФХ только при положительных потенциалах на управляющем электроде: при $U \geq 7\text{--}8$ В

зависимость $C\text{--}U$ смещается в область более высоких положительных напряжений (рис. 4, кривая 2). Сдвиг кривой $C\text{--}U$ вдоль оси напряжений при фиксированном значении емкости для разных образцов составляет $\Delta U = 1.3\text{--}1.6$ В.

На вольт-сименных характеристиках при положительных потенциалах наблюдаются два максимума: один — при тех же значениях U , при которых наблюдается пик на зависимостях $C\text{--}U$ ($U = 0.4\text{--}0.5$ В). Второй максимум — в интервале напряжений, соответствующих резкому росту емкости (рис. 4, кривые 1', 2'). Обработка оксидных пленок в кислородной плазме вызывает смещение ВСХ в область более высоких положительных напряжений. При этом значение активной проводимости G в первом максимуме практически не изменяется, а во втором — снижается (рис. 4, кривые 1', 2').

При отрицательных напряжениях на структуре G уменьшается с увеличением абсолютной величины $|U|$ до 20–22 В и возрастает при дальнейшем повышении напряжения $|U|$. Воздействие кислородной плазмы на пленку Ga_xO_y не вызывало заметных изменений зависимостей $G\text{--}U$ при отрицательных потенциалах на полевом электроде.

Исследования частотных зависимостей ВФХ и ВСХ показали, что в интервале частот $f = 1\text{--}1000$ кГц кривые $C\text{--}U$ и $G\text{--}U$ слабо зависят от частоты при отрицательных потенциалах на управляющем электроде. При положительных потенциалах максимальные значения емкости и проводимости снижаются с повышением f (рис. 5, 6). Напряжения, соответствующие максимальным значениям емкости ($U_{C\text{max}}$) и проводимости ($U_{G\text{max}}$), смещаются в область более высоких положительных потенциалов с повышением частоты, причем наиболее резкие изменения U_{max} наблюдаются до 15 кГц; при $f \geq 500$ кГц обе зависимости стремятся к насыщению (рис. 7, кривые 1, 2).

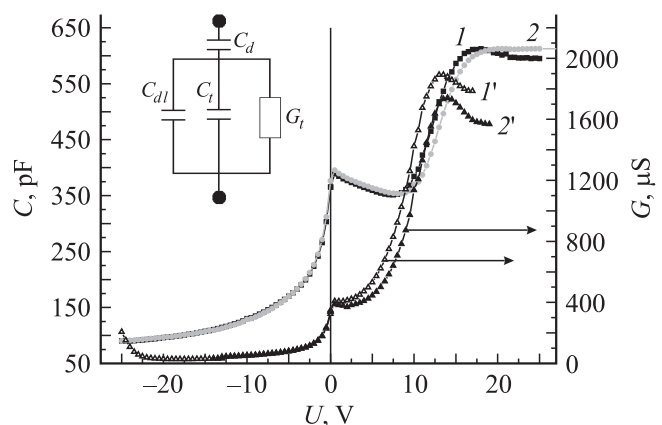


Рис. 4. Вольт-фарадные (1, 2) и вольт-сименные (1', 2') характеристики МДП структур с пленкой оксида галлия без обработки в кислородной плазме (1, 1') и подвергнутой воздействию кислородной плазмы в течение 20 мин (2, 2'). На вставке — простейшая эквивалентная схема МДП структуры.

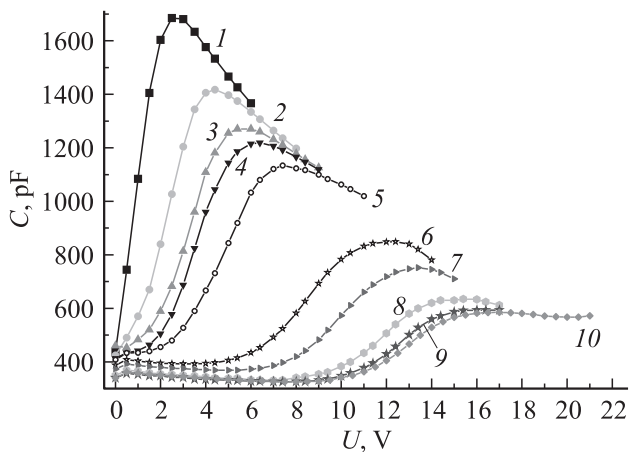


Рис. 5. Частотные зависимости вольт-фарадных характеристик, f , кГц: 1 — 0,99, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 8, 5 — 15, 6 — 99, 7 — 190, 8 — 471, 9 — 671, 10 — 1000.

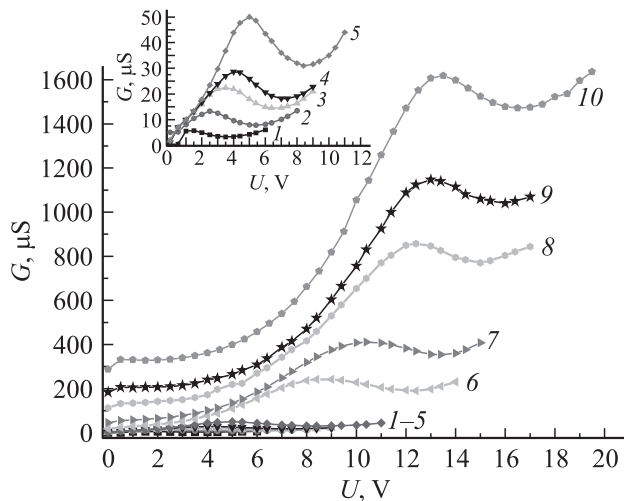


Рис. 6. Частотные зависимости вольт-сименсных характеристик, f , кГц: 1 — 0,99, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 8, 5 — 15, 6 — 99, 7 — 190, 8 — 471, 9 — 671, 10 — 1000.

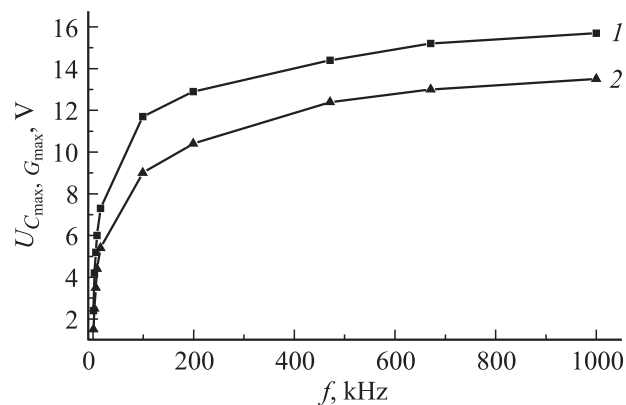


Рис. 7. Частотные зависимости напряжений, при которых емкость (1) и проводимость (2) МДП структур достигают максимальных значений.

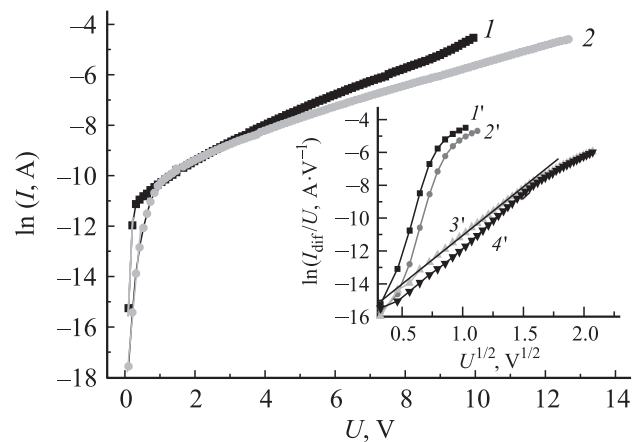


Рис. 8. Прямые вольт-амперные характеристики МДП структур с пленками Ga_xO_y без (1) и после обработки в кислородной плазме (2) в полулогарифмических координатах. На вставке — ВАХ в координатах $\ln(I_{\text{dir}}/U)$ от $U^{1/2}$ (по два образца, содержащих Ga_xO_y , необработанных (1', 2') и обработанных в кислородной плазме (3', 4')).

5. Обсуждение экспериментальных данных

Пленки оксида галлия, полученные термическим испарением порошка Ga_2O_3 в вакууме, имеют отклонение от стехиометрического состава в основном за счет обеднения кислородом. Известно, что в оксидных материалах кислородные вакансии играют роль донорных центров. Именно большая концентрация вакансий кислорода объясняет высокую электропроводность пленок Ga_xO_y и структур металл- Ga_xO_y - n - GaAs при положительных потенциалах на управляющем электроде (рис. 2). Обработка пленок оксида галлия в кислородной плазме приводит к снижению вакансий кислорода и увеличению их сопротивления. В результате снижаются прямые и обратные токи исследованных структур.

Рост прямых токов с повышением напряжения в интервале $U \leq 0.5$ В (рис. 8), вероятно, связан с надбарьерными переходами электронов из зоны проводимости полупроводника в металл с учетом наличия слоя диэлектрика [12]. Коэффициент идеальности b равен 1.3 и 2.6 для образцов без и после обработки оксидной пленки в кислородной плазме соответственно. Увеличение в 2 раза b после воздействия на Ga_xO_y кислородной плазмы, вероятно, вызвано ростом толщины оксидной пленки со стороны полупроводника. Известно, что атомы кислорода не только адсорбируются на поверхности оксида галлия, но и диффундируют в объем пленки [13] и доходят до границы с полупроводником с последующим его окислением.

При $U \geq 0.5$ –1 В напряжение в основном падает на диэлектрике, и ВАХ МДП структур определяются поведением оксидной пленки в сильных электрических полях. На вставке к рис. 8 вольт-амперные характеристики

МДП структура	C_d , пФ	d , мм	U_d , В	C_p , пФ	U_{in} , В	U_{th} , В	N_t , 10^{12} эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ ($C-U$)	N_t , 10^{12} эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ ($G-U$)	N_{tp} , 10^{12} эВ $^{-1}$ см $^{-2}$
Без обработки Ga $_x$ O $_y$ в кислородной плазме	606±8	152±2	15.4±2	405	-1.7	11.0	5.9	2.0	7.2
После обработки Ga $_x$ O $_y$ в кислородной плазме	591±7	156±2	18.0±2	391	-1.6	7.6	4.7	2.0	6.3

представлены в координатах $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$. Предполагается, что при $U \geq 1$ В рост прямых токов с повышением напряжения обусловлен эффектом Пула–Френкеля. Изменения обратных токов с напряжением определяются генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда полупроводника [12].

Анализ вольт-фарадных и вольт-сименсных характеристик показывает, что при использовании в качестве диэлектрика пленок Ga $_x$ O $_y$ удается открепить уровень Ферми на поверхности GaAs. При изменении величины и знака потенциала на управляющем электроде в исследованных МДП структурах реализуются режимы обогащения, обеднения и инверсии. Сдвиг ВФХ и ВСХ вдоль оси напряжений в область более высоких положительных потенциалов после воздействия кислородной плазмы на оксидную пленку объясняется увеличением отрицательного заряда в диэлектрике.

В таблице приведены усредненные значения ряда параметров структур с пленкой оксида галлия без и после обработки в кислородной плазме в течение 20 мин. Усреднение проводилось по 12 образцам для каждого типа МДП структур. За C_d принималось максимальное значение емкости МДП структуры, которое достигается при положительных смещениях на управляющем электроде. Толщину диэлектрика d рассчитывали по формуле плоского конденсатора в предположении, что относительная диэлектрическая проницаемость оксида галлия $\varepsilon_d = 10$. Напряжение U_{in} , соответствующее переходу от режима обеднения к инверсии, находили из экспериментальных ВФХ, рассчитав емкость инверсионного слоя C_{in} [12] с учетом, что диэлектрическая проницаемость GaAs $\varepsilon_s = 12.8$.

Для расчета порогового напряжения

$$U_{th} = U_b - 2|\varphi_b| - (\sqrt{4\varepsilon_s \varepsilon_0 e N_d \varphi_b} + 2e^2 N_t \varphi_b) \frac{S}{C_d}, \quad (1)$$

при котором возникает инверсионный канал на поверхности полупроводника, необходимо знать энергетическую плотность поверхностных состояний N_t и объемный потенциал $\varphi_b = kT \ln \frac{N_d}{n_i}$, где N_d — концентрация донорной примеси, n_i — концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике, остальные обозначения — общепринятые.

Для оценки энергетической плотности поверхностных состояний (ПС) использовали соотношения, полученные в работе [12] для упрощенной эквивалентной схемы (см. вставку на рис. 4). По аналогии с работой [14] $N_t(F_s)$

при фиксированном значении поверхностного потенциала F_s рассчитывали из максимального значения активной проводимости, обусловленной перезарядкой ПС:

$$\left(\frac{G_t}{\omega}\right)_{\max} \approx 0.4 S e^2 N_t (F_s). \quad (2)$$

Используя соотношения, представленные в работе [15], рассчитали энергетическую плотность ПС из ВФХ на участке обеднения. На рис. 9 показаны зависимости $(C_{dl})^{-2} = (C^{-1} - C_d^{-1})^2$ от напряжения, где C — емкость МДП структуры. Подставляя в формулу [15]

$$b N_d = \frac{2}{e \varepsilon_s \varepsilon_0 S^2 \operatorname{tg} \alpha} \quad (3)$$

найденные значения тангенса угла наклона кривых к оси напряжений ($\operatorname{tg} \alpha$), при известном N_d находим

$$b = 1 + \frac{N_t e^2 S}{C_d}. \quad (4)$$

Согласно проведенным оценкам, усредненные значения $N_t = 5.9 \cdot 10^{12}$ и $4.7 \cdot 10^{12}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$ для образцов без и после обработки пленки оксида галлия в кислородной плазме (см. таблицу). Используя полученные значения N_t , определили пороговые напряжения U_{th} , которые составляют 11.0 и 7.6 В для структур без и после обработки в кислородной плазме соответственно.

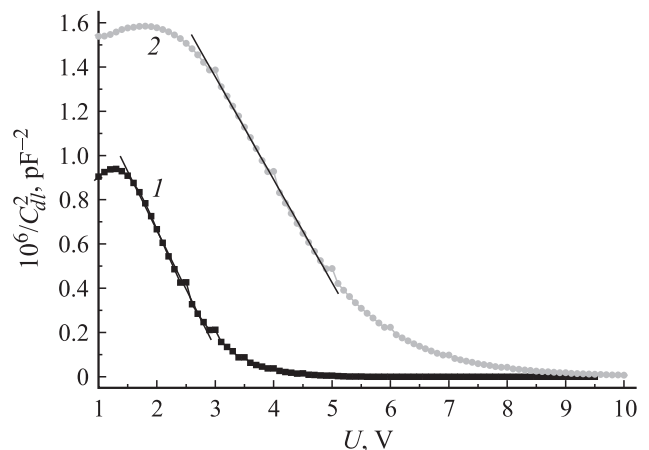


Рис. 9. Зависимость $1/C_{dl}^2$ от напряжения в режиме обеднения для образцов до (1) и после (2) обработки в кислородной плазме.

Характер $C-U$ и $G-U$ зависимостей (рис. 4) свидетельствует о том, что на фоне примерно равномерного распределения по энергии ПС имеется пик плотности состояний $N_{tp} = (6.3-7.2) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ (см. таблицу). С учетом положения C_p и G_p на оси напряжений, а также изгиба зон $U_s = 0.8-0.9 \text{ эВ}$ на границе раздела $\text{Ga}_x\text{O}_y-n\text{-GaAs}$ [6,16] предполагается, что этот пик ПС расположен примерно посередине или несколько ниже середины запрещенной зоны GaAs. Воздействие на пленку Ga_xO_y кислородной плазмой приводит к незначительному снижению N_{tp} .

Пики на ВФХ и ВСХ при $U = 0.4-0.5 \text{ В}$ не исчезают даже после отжига пленок Ga_xO_y при $600-700^\circ\text{C}$ [17] и отсутствуют на кривых $C-U$ и $G-U$ аналогичных структур с оксидной пленкой, полученной методом электрохимического осаждения [14]. Предполагается, что наличие пика на ВФХ и ВСХ обусловлено дефектами на границе раздела диэлектрик-полупроводник, которые возникают при напылении оксидной пленки на поверхность GaAs.

Сильные частотные зависимости ВФХ и ВСХ, особенно в интервале $f \leq 500 \text{ кГц}$, говорят о большом наборе времен релаксации ПС и высокой плотности медленных поверхностных состояний с большими временами релаксации

6. Заключение

Исследованы электрические характеристики структур $n\text{-GaAs-Ga}_x\text{O}_y\text{-Me}$ с пленкой оксида галлия, нанесенной методом термического напыления порошка Ga_2O_3 . В отличие от аналогичных структур с пленкой оксида галлия, полученной методом фотостимулированного электрохимического осаждения, не требуется отжиг при высокой температуре, чтобы наблюдать зависимости емкости и активной проводимости от напряжения. При получении пленки оксида галлия термическим способом удается открепить уровень Ферми на поверхности арсенида галлия; на вольт-фарадных и вольт-сименсных характеристиках наблюдаются участки, соответствующие режимам инверсии, обеднения и обогащения.

Обработка в кислородной плазме не приводит к заметным изменениям ВФХ и ВСХ, но вызывает существенные снижения прямых и обратных токов, что объясняется уменьшением концентрации кислородных вакансий, играющих роль донорных центров.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ ГК № 14.740.11.1425.

Список литературы

- [1] R. Droopad, M. Passlack, N. England, K. Rajagopalan, J. Abrokwhah, A. Kummel. *Microelectron Engin.*, **80**, 138 (2005).
- [2] C.T. Lee, H.W. Chen, H.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4304 (2003).

- [3] H. Hasegawa, M. Akazavz, A. Domanowska, B. Adamowicz. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5698 (2010).
- [4] D. Fu, T.W. Kang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1437 (2002).
- [5] M. Passlack, R. Droopad, G. Brammertz. *IEEE Trans. ED*, **57**, 2944 (2010).
- [6] G.W. Paterson, J.A. Wilson, D. Moran, R. Hill, A.R. Long, I. Thayne, M. Passlack, R. Droopad. *Mater. Sci. Engin. B*, **135**, 277 (2006).
- [7] S.A. Lee, J.Y. Hwang, J.P. Kim, C.R. Cho, W.J. Lee, S.Y. Jeong. *J. Korean Phys. Soc.*, **47**, S292 (2005).
- [8] K. Tang, W. Huang, T.P. Chow. *J. Electron. Mater.*, **38**, 523 (2009).
- [9] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, Т.Н. Ушакова. *ФТП*, **46**, 798 (2012).
- [10] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **45**, 1130 (2011).
- [11] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **46**, 278 (2012).
- [12] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых приборов* (Томск, НТЛ, 2000) гл. 9, с. 286, 326.
- [13] H.-L. Ma, D-W. Fan. *Chin. Phys. Lett.*, **26**(11), 117302 (2009).
- [14] В.М. Калыгина, К.И. Валиев, А.Н. Зарубин, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **46**, 1027 (2012).
- [15] В.И. Гаман, В.М. Калыгина, Н.Н. Иванова. *Изв. вузов. Физика*, **46**(4), 3 (2003).
- [16] V.V. Afanesev, A. Stesmans, M. Passlack, N. Medendrop. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 597 (2004).
- [17] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Ю.С. Петрова, С.Ю. Цупий, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *Изв. вузов. Физика*, **55**(9), 9 (2012).

Редактор Т.А. Полянская

Gallium oxide films obtained by thermal evaporation

V.M. Kalygina, A.N. Zarubin, V.A. Novikov, Y.S. Petrova, O.P. Tolbanov, A.V. Tyazhev, S.Yu. Tsupiy, T.M. Yaskevich

Siberian Physicotechnical Institute
at National Research Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract It was studied the current-voltage, capacitance-voltage and conductance-voltage characteristics of metal- Ga_xO_y -GaAs structures. The gallium oxide films have a thickness of 150–170 nm were deposited from Ga_2O_3 powder by the thermal evaporation on electron GaAs substrates with donor concentration $N_d = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. After treatment of Ga_xO_y films in oxygen plasma the direct and reverse currents decreased; $C-U$ and $G-U$ dependences shift to lager positive voltages.